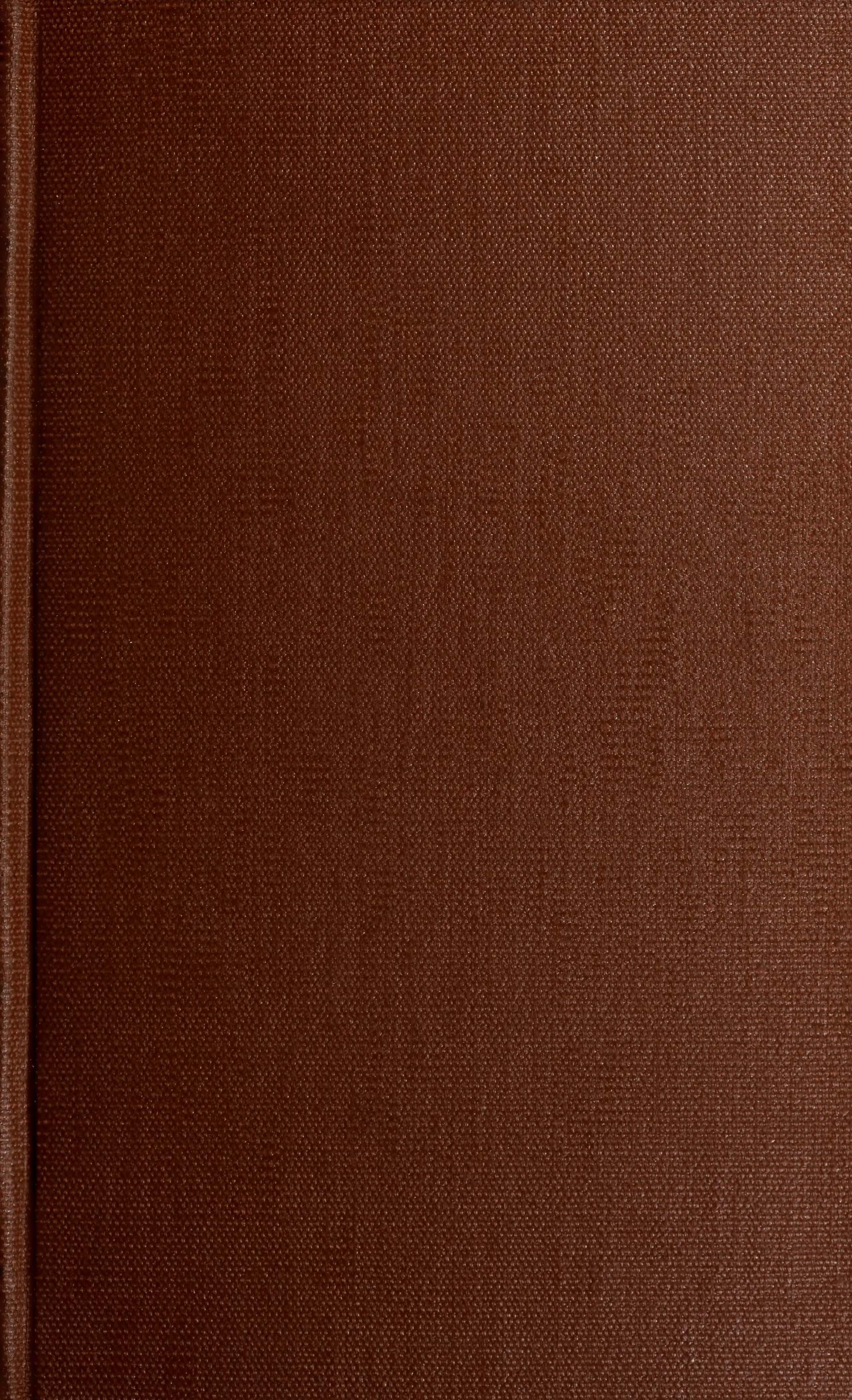


ARCHIVES NÉERLANDAISES

DES

SCIENCES

EXACTES ET NATURELLES

PUBLIÉES PAR

LA SOCIÉTÉ HOLLANDAISE DES SCIENCES À HARLEM,

ET RÉDIGÉES PAR

J. BOSSCHA,

SECRÉTAIRE,

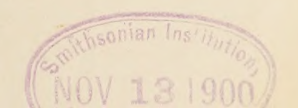
avec la collaboration des Membres de la Société.

SÉRIE II, TOME III.

LA HAYE
MARTINUS NIJHOFF
1900.

IMPR. JOH. ENSCHEDÉ ET FILS. — HARLEM.

TABLE DES MATIÈRES.



ARCHIVES NÉERLANDAISES

DES

Sciences exactes et naturelles.

DE L'ÉQUILIBRE DANS LES SYSTÈMES DE TROIS CONSTITUANTS, AVEC DEUX ET TROIS PHASES LIQUIDES POSSIBLES.

IV. Exemples expérimentaux.

PAR

F. A. H. SCHREINEMAKERS.

A. Equilibres dans le système: eau, éther et nitrile succinique.

Dans le système composé des constituants eau, éther et nitrile succinique (que dans la suite je nommerai simplement nitrile), il peut non seulement prendre naissance deux couches liquides, mais en outre, à des températures et concentrations déterminées, trois couches liquides peuvent être en équilibre entre elles.

Dans une série de mémoires, tant expérimentaux que théoriques, j'ai déjà antérieurement traité les systèmes dans lesquels il ne prend naissance que deux couches liquides; dans un travail ultérieur, je soumettrai aussi à une étude théorique les systèmes à trois couches liquides; pour le moment, je me borne à communiquer les résultats obtenus. Pour déterminer les quantités d'eau, d'éther et de nitrile constituant une solution, une quantité pesée de cette dernière fut introduite dans un tube en *U*, et je fis passer par ce tube un courant d'air purgé de CO_2 et desséché sur le chlorure de calcium. L'air saturé d'éther et de vapeur d'eau passait ensuite par deux tubes à $CaCl_2$ où il se dépouillait de son eau. Au moment où le système du tube en *U* et des tubes à chlorure

de calcium avait pris un poids constant, on connaissait également la quantité d'éther. La quantité du nitrile à été déterminée à plusieurs reprises, en prolongeant le passage du courant d'air jusqu'à ce que la totalité de l'eau eût quitté le tube en *U*, et qu'il n'y restât plus que le nitrile. Cependant quelques expériences montrent qu'il y a toujours à cette occasion une certaine perte de nitrile. C'est ainsi que 180 mgr. de nitrile, introduits dans une tube en *U*, perdirent en trente jours à la température de l'été, dans un courant continu d'air, 120 mgr., ou 4 mgr. par jour.

Souvent je ne déterminai par la méthode précédente que la quantité d'éther, et dosai le nitrile par l'ébullition avec une forte lessive de potasse; l'ammoniaque formée fut ensuite, après distillation, titrée avec une solution de H_2SO_4.

Les deux méthodes donnèrent fréquemment des résultats concordants, mais aussi quelquefois des écarts de 1% à 2%. Mais ces erreurs n'ont guère d'influence sur la marche générale des phénomènes. Quant au choix du procédé de détermination du nitrile, je me laissai complètement guider par la teneur en nitrile de la solution et la quantité de la couche dont je disposais.

Equilibres avec deux constituants.

La base du système eau, éther et nitrile est fournie par les trois systèmes de deux substances, savoir

H_2O et $(C_2H_5)_2O$
H_2O et nitrile
$(C_2H_5)_2O$ et nitrile.

L'équilibre entre l'eau et l'éther nous est connu par le travail de M. Klobbie [1]). A partir de la température cryohydratique, où cristallise de la glace, et dans les limites où ce système a été étudié, il y a toujours deux couches liquides capables d'être en équilibre entre elles.

L'équilibre entre l'eau et le nitrile a déjà été déterminé dans un travail antérieur [2]). Vers 18,5° il y a apparition d'un point quadruple,

[1]) *Zeitschr. f. physik. Chem.* Bd. 24, p. 615.
[2]) *Ibid.* Bd. 23, p. 418 et *Arch. Néerl.* Série II, T. II, p. 21.

auquel, abstraction faite de la phase vapeur, on a la réaction suivante:

$$N + S_A \rightleftarrows S_N,$$

dans laquelle N représente le nitrile solide, S_A la solution renfermant le plus d'eau et S_N celle qui renferme le plus de nitrile.

A basse température n'existe donc que l'équilibre $N + S_A$; au-dessus de 18,5° il y a deux équilibres, savoir $N + S_N$ et $S_A + S_N$.

L'équilibre $N + S_A$ prend fin à basse température au point cryohydratique — 1,2°; l'équilibre $N + S_N$ prend fin vers 54,5°, point de fusion du nitrile; l'équilibre $S_A + S_N$ prend fin vers 55,5°, où les deux couches liquides se confondent.

Quant à l'équilibre entre l'éther et le nitrile, je n'en ai déterminé que quelques points. Cet équilibre est complètement analogue au précédent entre l'eau et le nitrile. Il y a notamment de nouveau formation d'un point quadruple, auquel la réaction, abstraction faite de la phase vapeur, est représentée par

$$N + S_{Ae} \rightleftarrows S_N,$$

où S_{Ae} exprime la solution renfermant le plus d'éther, S_N celle qui renferme le plus de nitrile.

La température à laquelle prend naissance ce point quintuple a été trouvée de 33° environ. Il se pourrait bien toutefois qu'elle soit encore légèrement plus élevée, attendu que, comme nous le verrons plus tard, la présence de très petites quantités d'eau abaisse considérablement la température de transformation du nitrile dans l'éther.

Au-dessous de cette température de transformation se réalise l'équilibre $N + S_{Ae}$, qui se prolonge (naturellement s'il n'y a pas formation de substances nouvelles) à basse température, jusqu'à ce que finalement l'éther apparaisse comme phase solide.

Au-dessus de la température de transformation on observe l'équilibre $N + S_N$, qui prend fin au point de fusion du nitrile, et l'équilibre $S_{Ae} + S_N$. Ce dernier équilibre a pu être seulement étudié en tubes scellés. Je constatai que les deux couches liquides ne se rapprochent que graduellement en composition, et qu'à 90° elles diffèrent encore considérablement, de sorte que la température critique de mélange (si elle est atteinte) doit être très élevée. On voit donc que les équilibres qui prennent naissance dans le système éther et nitrile sont les mêmes que dans le système eau et nitrile. Seulement, dans ce dernier système,

la température de transformation du nitrile solide et la température critique de mélange des deux couches liquides sont beaucoup plus basses.

Equilibre avec trois constituants.

Les résultats obtenus sont exprimés par la fig. 1, dans laquelle les lettres *A*, *Ae* et *N* représentent les trois constituants eau, éther et nitrile.

On peut encore se figurer perpendiculairement au plan du triangle *ANAe* l'axe des températures; les diverses courbes, qui dans la fig. 1 sont situées dans un plan, auraient donc une position déterminée dans l'espace, et le solide résultant exprimerait l'équilibre.

J'ai déjà antérieurement, pour l'équilibre eau, $NaCl$ et nitrile, fait usage d'une pareille représentation dans l'espace [1]); ici au contraire ce solide est très difficile à construire attendu que trois couches liquides sont en présance; je n'opérerai donc pas de cette manière.

Cependant on peut, au moyen de la figure 1, qui donne la projection des diverses courbes de ce solide, parfaitement se représenter ce dernier. Cela est encore plus facile quand on considère les isothermes, notamment les courbes d'intersection du solide avec les plans perpendiculaires à l'axe des températures, que nous examinerons de plus près.

Le côté *AN* du triangle fig. 1 sert à exprimer l'équilibre entre l'eau et le nitrile seuls. Les points *b* et *c* indiquent les deux solutions, qui à 18,5° peuvent être en équilibre l'une avec l'autre et avec le nitrile solide; le point *a* exprime la solution à la température cryohydratique.

Entre les points *a* et *A* prennent donc place les solutions en équilibre avec de la glace; entre *a* et *b* les solutions de l'équilibre $N + S_A$; entre *c* et *N* celles de l'équilibre $N + S_N$. Les solutions de l'équilibre $S_A + S_N$ s'expriment par des points de la portion *bc*. Toujours il y a donc deux points qui correspondent.

L'équilibre entre l'éther et le nitrile seuls est représenté par les points du côté *NAe* du triangle; les points *d* et *e* expriment les compositions des deux solutions, qui à la température de transformation ± 33° sont en équilibre les uns avec les autres, c'est-à-dire les solutions de l'équilibre $S_{Ae} + S_N + N$. L'équilibre entre l'eau et l'éther seuls est éga-

[1]) *Zeitschr. f. physik. Chem.* Bd. 23, p. 429; *Arch. Néerl.*, Série II, T. II, p. 35.

lement exprimé par une droite, savoir AAe. Les deux points f et g donnent les compositions des deux solutions en équilibre avec de la glace.

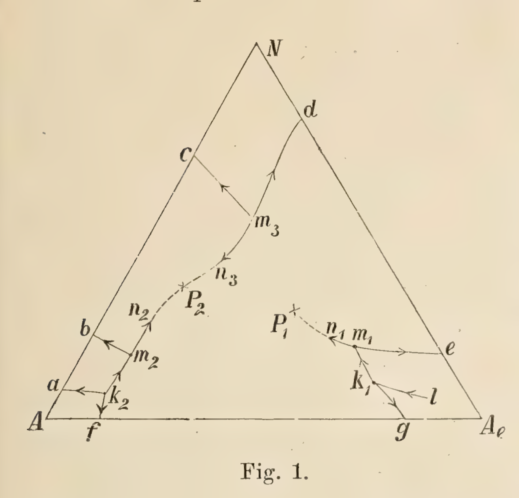


Fig. 1.

Considérons à présent les équilibres entre l'eau, l'éther et le nitrile; chaque solution renfermant ces trois constituants est exprimée par un point compris dans le triangle. Partons d'une température très basse, — 30° p. ex.; nous nous convaincrons aisément que l'on peut avoir un équilibre N + glace + S_{Ae} (la phase vapeur étant ici comme dans la suite négligée), dans lequel les deux phases solides sont donc de la glace et du nitrile; tandis que la solution S_{Ae} est constituée en majeure partie d'éther. En refroidissant ce système, on doit finir par atteindre une température à laquelle cristallise aussi de l'éther solide, et où l'on obtient donc l'équilibre N + glace + éther + S_{Ae}. Mais cette température sera très basse, attendu que l'éther ne se congèle que vers 120°.

Si maintenant on chauffe la solution, le nitrile et la glace se dissolvent, et vers — 4,5° on obtient un point quintuple avec les phases

$$\text{Glace} + N + S_{Ae} + S_A,$$

c'est-à-dire qu'il y a formation de deux phases liquides. Dans la figure, k_1 exprime la composition de la solution S_{Ae} et k_2 celle de la solution S_A. Je trouvai sur 100 mol. totales

pour S_{Ae}	6,3 mol. H_2O	90,1 mol. éther	3,5 mol. nitrile.
„ S_A	95,5 „ „	3,3 „ „	1,1 „ „

Sur la courbe $k_1 l$, qui exprime l'équilibre N + glace + S_{Ae}, je déterminai encore la position d'un point à — 16°. Je trouvai

4,4 mol. H_2O 92,7 mol. éther 2,9 mol nitrile.

Des compositions des solutions S_{Ae} et S_A en ce point quintuple il suit que le point k_2 est compris dans le triangle dont les sommets sont formés par les points A, N et k_1. On voit donc que la solution S_A peut être constituée au moyen des trois phases glace + nitrile + S_{Ae}, de telle sorte que la réaction en ce point quintuple, qand on chauffe, est représentée par

$$\text{Glace} + N + S_{Ae} \rightarrow S_A.$$

C'est le deuxième exemple d'un point quintuple avec deux phases liquides. Cependant au point quintuple déjà antérieurement mentionné, constitué par le système eau, $NaCl$ et nitrile [1]), la réaction était différente, notamment:

$$N + S_A \rightarrow NaCl + S_N;$$

de telle sorte qu'à présent l'on connaît un exemple de chacune des deux réactions possibles en un point quintuple avec deux phases liquides et deux constituants solides.

Comme on a la réaction

$$\text{Glace} + N + S_{Ae} \rightarrow S_A,$$

il résulte de ce point quintuple les quatre équilibres suivants:

vers les basses températures	Glace + N + S_{Ae}
„ „ hautes „	Glace + N + S_A
„ „ „ „	Glace + S_{Ae} + S_A
„ „ „ „	N + S_{Ae} + S_A.

Le premier équilibre, dont il a déjà été question, est représenté dans la figure par la courbe $k_1\, l$. Le deuxième, notamment glace + N + S_A, n'a pas évidemment son origine au point k_1, mais au point k_2, et est exprimé par la courbe $k_2\, a$, attendu qu'il doit se terminer au point cryohydratique de l'eau et du nitrile seuls. La courbe $k_2\, a$ est connue d'après les déterminations suivantes:

— 4,5°	Point k_2	95,5 mol. H_2O	3,3 mol. éther	1,1 mol. nitrile.
— 1,2°	„ a	98,7 „ „	0 „ „	1,29 „ „

[1]) *Zeitschr. f. phys. Chem.* Bd. 23, p. 417; *Arch. Néerl.*, Série II, T. II, p. 21.

Prenons à présent l'équilibre glace $+ S_{Ae} + S_A$, qui est naturellement exprimé par deux courbes, attendu qu'il y prend naissance deux solutions. Ce sont les deux courbes $k_2 f$ et $k_1 g$, dont la première exprime les solutions S_A, et la deuxième les solutions S_{Ae}.

Cet équilibre doit naturellement prendre fin quand les deux solutions S_{Ae} et S_A ne contiennent plus de nitrile, mais plus rien que de l'eau et de l'éther, et sont donc représentées dans la fig. 1, au point cryohydratique de l'eau et de l'éther, par f et g.

La position de la courbe $k_2 f$ nous est donnée par les éléments suivants:

— 4,5°	Point	k_2	95,5	mol. H_2O	3,3	mol. éther	1,1	mol. nitrile		
— 3,8°	„	f	96,61	„ „	3,39	„ „	0	„ „ ;		

et celle de la courbe $k_1 g$ par

— 4,5°	Point	k_1	6,3	mol. H_2a	90,1	mol. éther	3,5	mol. nitrile
— 3,8°	„	g	3,76	„ „	96,24	„ „	0	„ „ .

Il y a donc dans le système eau, éther et nitrile quatre courbes, dans lesquelles la glace apparaît comme phase solide; ce sont les courbes lk_1, ak_2, fk_2, et gk_1. Ces deux dernières courbes se rattachent l'une à l'autre, attendu qu'elles expriment les deux solutions du même équilibre glace $+ S_{Ae} + S_A$. Il y a donc chaque fois deux points conjugués, l'un sur la courbe $k_2 f$, l'autre sur la courbe $k_1 g$.

Si l'on prend donc une solution de la courbe $k_2 f$ et la solution correspondante sur la courbe $k_1 g$, et qu'on joigne les deux points entre eux ainsi qu'avec le point A qui exprime la glace, on obtient un triangle qui tourne son long côté vers la droite $A\,Ae$. Comme je l'ai montré dans mes travaux antérieurs [1]), il en résulte que la température de fusion de la glace dans l'éther doit être abaissée par l'addition de nitrile, avec formation de deux couches. Il en est de même ici, comme le montre la figure, attendu que les points g et f sont situés à — 3,8°, les points k_2 et k_1 au contraire à — 4,5°.

Passons maintenant à l'équilibre $N + S_{Ae} + S_A$, qui se dirige également du point quintuple précédent vers les hautes températures. Comme cet équilibre renferme deux solutions, il doit être également exprimé

[1]) *Zeitschr. f. physik. Chem.* Bd. 25, p. 305; *Arch. Néerl.*, Série II, T. II, p. 160.

par deux courbes. Ce sont les courbes $k_1\ m_1$ et $k_2\ m_2$; la première donne la composition des solutions S_{Ae}, la deuxième la composition des solutions S_A.

La courbe $k_1\ m_1$ est déterminée au moyen des éléments suivants:

—4,5°	Point k_2	6,3 mol. H_2O	90,1 mol. éther	3,5 mol nitrile.
—2,5°		6,6 „ „	89,3 „ „	4,0 „ „
1—2°	„ m_1	7,5 „ „	87,5 „ „	4,9 „ „

et la courbe $k_2\ m_2$ au moyen de

—4,5°	Point k_2	95,5 mol. H_2O	3,3 mol. éther	1,1 mol. nitrile.
—2,5°		95,4 „ „	3,2 „ „	1,3 „ „
1—2°	„ m_2	95,1 „ „	3,1 „ „	1,6 „ „

L'équilibre $N + S_{Ae} + S_A$ part donc de — 4,5° et prend fin entre 1° et 2°, attendu qu'à cette température apparaît un nouveau point quintuple. On voit en effet que, la température s'élevant, le nitrile solide disparaît et une nouvelle couche prend naissance, si bien qu'en ce point quintuple se forment les phases

$$S_{Ae} + S_A + S_N + N.$$

La nouvelle couche sera désignée par S_N, attendu qu'elle renferme surtout du nitrile.

Dans la figure 1 les compositions de ces couches sont représentées par les points m_1, m_2 et m_3. Voici ce que je trouvai:

S_{Ae} ou point m_1,	7,5 mol. H_2O,	87,5 mol. éther,	4,8 mol. nitrile.
S_A „ „ m_2,	95,1 „ „	3,1 „ „	1,6 „ „
S_N „ „ m_3,	27,9 „ „	16,4 „ „	55,6 „ „

Si dans la fig. 1 on joint les points m_1, m_2 et N, on voit que m_3 est compris dans un triangle $m_1\ m_2\ N$, et que quand on chauffe la réaction au point quintuple est la suivante:

$$N + S_{Ae} + S_A \rightarrow S_N.$$

De ce point partent donc quatre équilibres, dont un, savoir l'équilibre $N + S_{Ae} + S_A$ dont il a déjà été question, se dirige vers les températures plus basses. Les trois autres, savoir $N + S_{Ae} + S_N$,

$N + S_A + S_N$ et $S_{Ae} + S_A + S_N$, se dirigent au contraire vers les hautes températures. Prenons d'abord l'équilibre $N + S_A + S_N$, et demandons-nous à quelle température il doit prendre fin. Cela arrivera quand dans S_A et S_N il n'y a plus d'éther, c'est-à-dire à la température à laquelle le système $N + S_A + S_N$ n'est formé que d'eau et de nitrile. Cela sera le cas à 18,5°; les deux solutions sont alors exprimées par les points b et c sur le côté AN du triangle.

L'équilibre $N + S_A + S_N$ s'exprime donc par deux courbes $m_2\,b$ et $m_3\,c$, dont la première représente les solutions S_A, la deuxième les solutions S_N.

Quelques points de ces deux courbes ont été déterminés. Je trouvai p. ex. pour la courbe $m_2 b$:

1—2°	Point m_2	91,5 mol. A	3,1 mol. Ae	1,6 mol. N.
10—11		96,8 „ „	0,9 „ „	2,2 „ „
18,5	„ b	± 97,4 „ „	0 „ „	± 2,6 „ „

La courbe $m_3 c$ a été déterminée au moyen des éléments suivants:

1—2°	Point m_3	27,9 mol. A	16,4 mol. Ae	55,6 mol. N.
10—11		26,8 „ „	4,9 „ „	68,3 „ „
18,5	„ c	± 28 „ „	0 „ „	± 72 „ „

Prenons sur les courbes $m_2 b$ et $m_3 c$ deux points appartenant à la même température, par conséquent deux solutions conjuguées, p. ex. à 10—11°. Joignons ces deux points au point N, qui exprime la phase solide, avec laquelle les deux couches liquides peuvent être en équilibre. On obtiendra un triangle, qui tourne son long côté vers le côté NA du triangle. Cela doit être, comme je l'ai montré antérieurement [1]), également le cas quand les courbes se dirigent des points b et c vers les basses températures.

Considérons à présent l'équilibre $N + S_{Ae} + S_N$. On s'aperçoit sans peine que cet équilibre doit prendre fin à une température plus élevée en les deux points d et e, qui expriment la composition des deux couches S_{Ae} et S_N du système $N + S_{Ae} + S_N$, quand les deux couches

[1]) *Zeitschr. f. physik. Chem.* Bd. 25, p. 305, *Arch. Néerl.*, Série II, T. II, p. 160.

ne renferment pas d'eau. Les deux courbes $m_3 d$ et $m_1 e$ se terminent donc en d et e vers 33°. La courbe $m_1 e$, qui exprime la composition des solutions S_{Ae}, est donnée par les points suivants:

1—2°	Point m_1	7,5 mol. A	87,5 mol. Ae	4,9 mol. N.
10—11		4,8 „ „	91,4 „ „	3,8 „ „
20—21		2,1 „ „	94,3 „ „	3,5 „ „

tandis que vers 33° elle se termine en un point e, où il n'y a plus d'eau.

On voit donc que la température de transformation du nitrile dans l'éther est considérablement abaissée par l'addition de petites quantités d'eau, attendu que 2,1 mol. H_2O sur 100 mol. totales font descendre la température de transformation de 33° environ à 20—21°.

La courbe $m_3 d$, qui exprime la composition des solutions S_N, est donnée par les points suivants:

1— 2°	Point m_3	27,9 mol. A	16,4 mol. Ae	55,6 mol. N.
10—11		12,7 „ „	14,0 „ „	73,2 „ „
20—21		5,8 „ „	13,6 „ „	80,6 „ „

tandis qu'elle aboutit vers 33° au point d.

Soit à présent l'équilibre $S_{Ae} + S_A + S_N$, le premier de cette espèce, dans lequel trois couches liquides sont en équilibre entre elles. Comme par l'élévation de température ces trois couches modifient leur composition, il y a donc dans la fig. 1 trois courbes, partant des points m_1, m_2 et m_3.

Considérons d'abord la courbe $m_1 n_1$, qui représente les solutions S_{Ae} de cet équilibre. Je trouvai:

1— 2°	Point m_1	7,5 mol. A	87,5 mol. Ae	4,0 mol. N.
10—11		8,5 „ „	86,1 „ „	5,3 „ „
20—21		9,0 „ „	85,5 „ „	5,4 „ „
30—31		9,4 „ „	85,0 „ „	5,4 „ „

On voit donc que la couche où l'éther domine ne change que très graduellement sa composition. L'équilibre $S_{Ae} + S_A + S_N$ existe encore à des températures supérieures à 30—31°; je n'ai plus toutefois fait d'analyses directes des solutions au-dessus de cette température, parce

qu'elles étaient très difficiles à cause de la haute tension de vapeur du système.

La composition de la couche S_A est exprimée par la courbe $m_2\ n_2$.

1— 2°	Point m_2	95,1	mol. A	3,1	mol. Ae	1,6	mol. N.
10—11		95,4	„ „	2,5	„ „	2,1	„ „
20—21		95,3	„ „	2,0	„ „	2,6	„ „
30—31		94,6	„ „	1,8	„ „	3,6	„ „

On voit donc que la couche aqueuse S_A ne modifie pas beaucoup non plus sa composition quand la température s'élève; il en est autrement de la couche S_N, exprimée par la courbe $m_3\ n_3$.

1— 2°	Point m_3	27,9	mol. A	16,4	mol. Ae	55,6	mol. N.
10—11		30,5	„ „	17,3	„ „	52,1	„ „
20—21		37,9	„ „	16,5	„ „	45,5	„ „
30—31		45,1	„ „	15,3	„ „	39,5	„ „

Comme la teneur en nitrile de la couche S_N diminue rapidement quand la température s'élève, la courbe $m_3\ n_3$ se dirige rapidement vers le bas à partir du point m_3.

Il s'agissait à présent de savoir où prendrait fin l'équilibre S_{Ae} + S_A + S_N. La solution expérimentale de cette question (que je considérerai théoriquement dans un travail ultérieur) était rendue difficile par ce qu'il n'y avait plus moyen d'opérer sous pression atmosphérique et qu'il était donc difficile d'analyser les trois couches à une température quelque peu élevée. Je me suis donc borné à des déterminations qualitatives. Des quantités pesées d'eau, d'éther et de nitrile furent introduites dans un tube qui fut scellé à la lampe. Les trois couches s'y superposent comme suit: la couche S_A toujours au fond; la couche S_{Ae} à la surface; le couche S_N entre les deux.

Quand on chauffe, on voit que la couche S_{Ae} ne change que peu ou point son volume; les deux couches S_A et S_N changent un peu plus. Une élévation suffisante de température fit disparaître une des deux dernières couches, et les rapports de quantité des constituants déterminent si S_N disparaît dans S_A ou S_A dans S_N.

J'étudiai de cette manière divers systèmes, dont la composition était la suivante:

a.	53,2 mol. *A*	23,4 mol. *Ae*	23,04 mol. *N.*
b.	67,75 „ „	16,06 „ „	16,18 „ „
c.	79,6 „ „	7,7 „ „	15,3 „ „
d.	79,8 „ „	10,1 „ „	10,0 „ „

Chacun de ces systèmes se partagea à la température ordinaire en trois couches. Dans les expériences désignées par *a* et *b* l'élévation de température fit disparaître S_A, et il ne resta que $S_{Ae} + S_N$. Il en fut ainsi pour *a* à 50—51°, pour *b* à 55—56°. Dans le cas *c* il n'y eut pas moyen de voir si à 55,5—56,5° S_A disparaissait dans S_N, ou S_N dans S_A. Ces phénomènes, comme je le montrerai encore ci-dessous, rendent très probable qu'à 56,5° environ les deux courbes $m_2 n_2$ et $m_3 n_3$ passent l'une dans l'autre.

Dans la fig. 1 ce point, où les deux couches S_A et S_N deviennent identiques, est représenté par p_2 ; p_3 est le point où se termine la courbe $m_1 n_1$.

L'équilibre $S_{Ae} + S_A + S_N$ n'existe donc que jusque 56,5° environ; ce n'est qu'au dessous de cette température que j'ai trouvé les trois couches liquides en équilibre les unes avec les autres; au-dessus de cette température il n'y a plus que deux couches liquides possibles, parce qu'à 56,5° les couches S_A et S_N deviennent identiques.

Les isothermes.

Considérons d'abord une isotherme au-dessous de — 4,5°. Le seul équilibre complètement hétérogène qui puisse prendre naissance à cette température est N + glace + S_{Ae}. Cette isotherme est représentée dans la fig. 2. Le point l exprime la composition de la solution S_{Ae}, en équilibre avec de la glace et du nitrile. Les points de la courbe lx expriment les solutions susceptibles de se trouver en équilibre avec du nitrile, les points de ly celles qui peuvent être en équilibre avec de la glace. Le point x donne la solubilité à cette température du nitrile dans l'éther, le point y celle de la glace dans l'éther.

Vers — 4,5° apparait le point quintuple avec les phases: N + glace + S_{Ae} + S_A.

L'isotherme aura encore à cette température la forme de la fig. 2; mais il s'y ajoute encore un nouveau point, qui exprime la composition

de la nouvelle solution S_A. Ce point est situé, comme nous l'avons déjà vu plus haut, dans l'intérieur du triangle NAl, et est représenté par k_2.

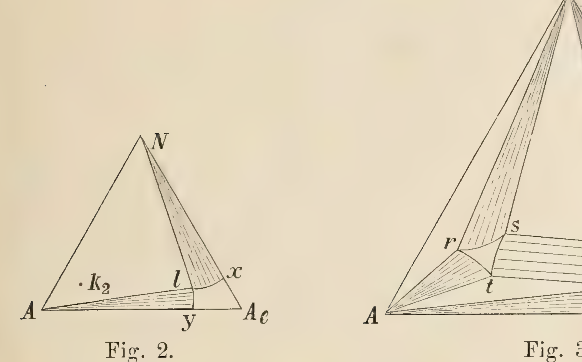


Fig. 2. Fig. 3.

Aux températures supérieures à — 4,5° les isothermes auront une forme telle que le montre la fig. 3. Les isothermes de la fig. 2 peuvent être considérées comme une forme limite de la fig. 3. En effet, quand on fait coïncider les deux points v et U de la fig. 3 en un point l, et les trois points r, s et t en un même point k_2, on obtiendra l'isotherme de la fig. 2.

La fig. 3 représente les équilibres suivantes:

1. Nitrile solide en équilibre avec les deux couches liquides s et v;
2. Nitrile solide en équilibre avec les solutions des courbes rs et vx;
3. Glace en équilibre avec les deux solutions t et U;
4. Glace en équilibre avec les solutions des courbes rt et Uy;
5. Nitrile solide et glace en équilibre avec la solution r;
6. Solutions de la portion ts de la courbe binodale en équilibre avec des solutions de la portion vU.

Toutes les solutions comprises dans rst et $vuyA_ex$ sont des solutions homogènes non saturées.

Quand la température s'élève davantage, les points r, s et t s'écartent davantage les uns des autres, et t se rapproche, ainsi que U, du côté AAe du triangle, pour rencontrer ce côté à — 3,8°. Le triangle AtU de la fig. 3 disparaît donc à cette température; les deux autres triangles NAr et Nsv persistent cependant. A plus haute température l'isotherme prend la forme de la fig. 4, de sorte que la courbe binodale se termine

aux deux points w et y sur le côté AAe du triangle. La glace en ce moment ne peut plus se trouver en équilibre avec deux couches liquides, mais avec les solutions de la courbe rt.

A mesure que la température s'élève, le point r se rapproche de plus en plus du côté NA du triangle $NAAe$, et rencontre ce dernier à — 1,2°; si bien que maintenant disparaît aussi le triangle NAr, c'est-à-dire l'équilibre glace + nitrile + solution.

Des trois triangles de la fig. 3 il n'en reste donc plus qu'un seul, savoir le triangle Nsv, qui représente l'équilibre: nitrile + S_A + S_{Ae}. Nous obtenons donc l'isotherme de la fig; 5; au-dessous de 0° la glace solide peut être encore en équilibre avec les solutions de la courbe en trait interrompu rt; plus cependant la température se rapproche de 0°, plus le domaine occupé par la glace diminue, pour disparaître à 0°. Au-dessus de 0° la courbe rt disparaît donc de la fig. 5.

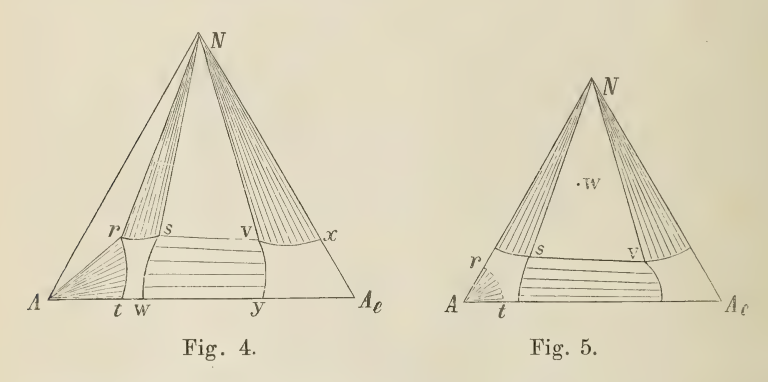


Fig. 4. Fig. 5.

Considérons encore une fois l'une après l'autre les figures 2, 3, 4 et 5. On n'a d'abord qu'un seul triangle, qui à une température déterminée se transforme en les trois triangles de la fig. 3 [1]) Un de ces trois triangles disparaît d'abord, savoir Atu, plus tard encore ANr; de sorte que nous n'obtenons de nouveau que le seul triangle de la fig. 5 qui, comme nous le verrons ci-après, se transforme de nouveau en trois autres triangles.

Chaque triangle exprime un équilibre entre trois phases; ces phases peuvent être:

1°. deux solides et une liquide;

[1]) *Zeitschr. f. physik. Chem.* Bd. 25, p. 319. *Arch. Néerl.* Série II, T. II, p. 157.

2°. une solide et deux liquides;

3°. trois liquides.

Le premier cas, deux phases solides et une liquide, est représenté dans la fig. 2 par le triangle *ANl*; dans les figs. 3 et 4 par le triangle *ANr*. Ces triangles expriment l'équilibre entre du nitrile solide, de la glace et une solution. Le deuxième cas est représenté par le triangle *Nsv* des figs. 3, 4 et 5 et le triangle *Atu* de la fig. 3.

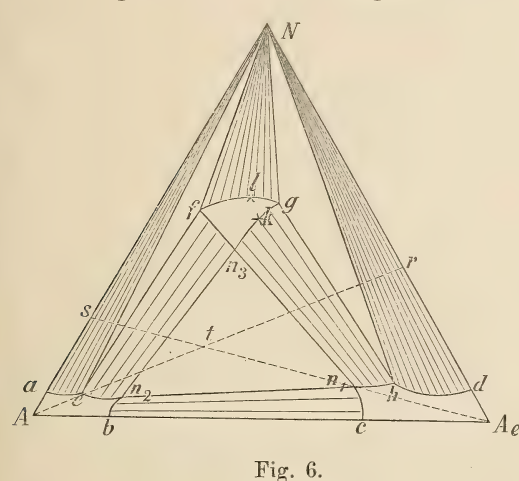


Fig. 6.

Des exemples du troisième cas, où les trois sommets du triangle expriment trois couches liquides, seront maintenant considérés.

Vers 1—2° prend naissance l'équilibre $N + S_A + S_{Ae} + S_N$; il se forme la troisième couche liquide S_N, qui est représentée dans la fig. 5 par le point *W*. Comme je l'ai déjà dit antérieurement, ce point doit être compris dans l'intérieur du triangle *Nsv*.

Aux températures supérieures à ce point quintuple le triangle *Nsv* de la fig. 5 se partage en trois autres triangles, dont deux ont leur sommet en *N*. Nous obtenons à présent l'isotherme de la fig. 6.

Le seul constituant, qui apparaisse ici comme phase solide, est le nitrile. Il peut se trouver en équilibre avec les solutions des courbes *ae*, *flg* et *hd*. Les solutions de la courbe *ae* renferment beaucoup d'eau et peu d'éther et de nitrile; les solutions de la courbe *hd* renfermant beaucoup d'éther, peu d'eau et de nitrile, tandis que les solutions de la courbe *flg* renfermant beaucoup de nitrile.

A cette température, le nitrile peut être également en équilibre avec deux phases liquides; et nous rencontrons ici le premier exemple où deux triangles prennent naissance, ayant tous deux leur sommet en *N* [1]). Ce sont les deux triangles *Nef* et *Ngh*; et l'on voit donc que du

(1 *Zeitschr. f. physik. Chem.* Bd. 22, p. 515, *Arch. Néerl.* Série II, T. I, p. 439.

nitrile solide peut être en équilibre aussi bien avec les deux solutions e et f qu'avec les deux solutions g et h.

Il se forme encore un troisième triangle, savoir $n_1\ n_2\ n_3$; ses sommets donnent les compositions des trois couches liquides capables de se faire mutuellement équilibre. La courbe binodale se compose, quant aux portions stables, de trois parties séparées. Les solutions de la portion en_2 sont conjuguées avec celles de la portion fn_3; les solutions de n_3g peuvent être en équilibre avec celles de n_1h, et à chaque solution de bn_2 en correspond une sur cn_1.

De toutes les solutions comprises dans le triangle $N\ A\ Ae$, seules celles comprises dans $Aaen_2b$, $Aedhn_1c$ et fgn_3 sont homogènes.

Les solutions dans l'intérieur de en_2n_3f ou n_3ghn_1 ou n_1cbn_2 sont instables et se séparent en deux couches liquides, tandis que des solutions comprises dans le triangle $n_1\ n_2\ n_3$ se séparent en trois couches. Le domaine dans lequel il y a séparation en couches est donc très étendu, et les rapports de quantité des trois constituants déterminent s'il y aura formation de deux ou de trois couches.

Les solutions comprises dans l'intérieur des deux triangles Nef et Ngh ne peuvent également prendre naissance qu'à l'état instable; car elles se séparent avec dépôt de nitrile en deux couches e et f ou g et h. Des solutions dans l'intérieur de Nae ou $Nflg$ ou Nhd ne donnent avec dépôt de nitrile solide qu'une seule solution.

Les compositions des solutions des divers points de cette isotherme sont données pour la température de 10—11° par le tableau suivant:

Sur 100 mol. totales:

	Eau.	Ether.	Nitrile.	
Point a	± 98,0	0	± 2,0	Solutions S_A
„ e	96,8	0,9	2,2	
„ n_2	95,4	2,5	2,1	
„ b	± 97,7	± 2,3	0	
„ f	26,8	4,9	68,3	Solutions S_N
„ l	19,2	8,1	72,6	
„ g	12,9	14,2	72,8	
„ k	17,3	14,2	68,3	
„ n_3	30,5	17,3	52,1	

Sur 100 mol. totales:

	Eau.	Ether.	Nitrile.	
Point c	± 4,3	± 95,7	0	Solutions S_{Ae}
„ n_1	8,5	86,1	5,3	
„ h	4,8	91,4	3,8	
„ d	0	97,53	2,47	

Ce tableau ainsi que la fig. 6 montrent que l'on peut, pour faciliter l'exposé des faits, distinguer trois espèces de solutions, savoir les solutions S_A, qui renferment le plus d'eau, c'est-à-dire les solutions des courbes ae, en_2 et n_2b; puis les solutions SN, qui renferment le plus de nitrile; elles sont représentées dans la figure par les courbes n_3f, fg, et gkn_3; et finalement les solutions S_{Ae}, représentées par les courbes cn_1, n_1h et hd, qui renferment le plus d'éther.

Figurons-nous à la température de cette isotherme une solution de nitrile dans l'éther en équilibre avec du nitrile solide. Soit r sur le côté NAe du triangle le point qui donne la composition de ce système. L'addition d'eau fera que le point qui exprime la composition du nouveau système se déplace le long de la droite rA, vers A. Quand j'ajoutais si peu d'eau que le point exprimant la composition se trouvait encore dans la portion Nhd du triangle, je ne voyais rien se passer, attendu que l'équilibre $N + S_{Ae}$, dans lequel S_{Ae} exprime un solution de la courbe hd, continue à exister.

L'addition ultérieure d'eau fit que le point en question pénétra dans l'intérieur du triangle Ngh; cela se reconnut à ce qu'une nouvelle phase liquide, savoir S_N, prit naissance, de sorte que j'obtins l'équilibre $N + S_{Ae} + S_N$. La composition de S_{Ae} est exprimée par h, celle de S_N par g. Des deux couches liquides S_{Ae} était la supérieure, S_N l'inférieure, et au fond du flacon se trouvait le nitrile solide. L'addition ultérieure d'eau ne modifie pas la composition de S_{Ae} ni de S_N, aussi longtemps qu'il y a encore suffisamment de nitrile solide; mais ce dernier finit par disparaître quand on ajoute suffisamment d'eau, et il ne reste plus alors que l'équilibre $S_{Ae} + S_N$. L'addition de nouvelles quantités d'eau modifie la composition de S_{Ae} et S_N, S_N le long de la courbe gkn_3 et S_{Ae} le long de la courbe kn_1, jusqu'à ce qu'enfin la composition des deux solutions est respectivement représentée par les points n_3 et n_1. Plus d'eau encore fait passer le système dans l'intérieur du triangle $n_1n_2n_3$, ce qui se reconnaît immédiatement à la formation

d'une troisième couche. Cette nouvelle couche S_A est représentée dans la figure par le point n_2.

Cette couche S_A, au début encore pauvrement représentée, descendit au fond du flacon, de sorte que S_{Ae} était maintenant la couche supérieure, S_N la couche moyenne et S_A la couche inférieure.

Quand on ajoute encore de l'eau nous conservons les trois couches, sans que leur composition se modifie; ceci n'a lieu naturellement qu'aussi longtemps que le point qui exprime la composition du complexe est compris dans le triangle n_1 n_2 n_3. Mais les rapports de quantité des trois couches se modifient constamment; je vis la quantité de S_A augmenter, celle de S_{Ae} diminuer rapidement, jusqu'à ce que celle-ci disparût enfin tout à fait, et qu'il ne restât plus que les deux couches $S_A + S_N$. En ce moment le système avait passé sur le côté $n_2 n_3$ du triangle $n_2 n_3 n_1$.

Nous avons donc par addition d'eau transformé l'équilibre $N + S_{Ae}$ (système r) successivement en les équilibres $N + S_{Ae} + S_N$, $S_{Ae} + S_N$, $S_{Ae} + S_N + S_A$ et $S_A + S_N$.

Revenons à l'équilibre $S_A + S_N$, dont les compositions respectives sont exprimées par les points n_2 et n_3. Il y avait beaucoup de S_A et peu de S_N. L'addition d'eau déplace la composition de la solution S_N le long de la courbe $n_3 f$ et celle de la solution S_A le long de la courbe $n_2 e$; mais avant que les points e et f ne fussent atteints l'équilibre $S_A + S_N$ avait disparu, attendu que le point qui exprime la composition du système sort de la portion $f n_3$ $n_2 e$ pour passer dans la portion $A a e n_2 b$ où une solution homogène est seule possible. La figure montre aisément que l'on peut d'ailleurs observer des phénomènes tout différents sous l'influence d'une addition d'eau, si le point r a sur le côté NAe du triangle une autre position. Une autre fois je suis parti d'un système composé des trois couches $S_{Ae} + S_A + S_N$, représenté dans la figure par le point t dans l'intérieur du triangle n_1 n_2 n_3. Nous avons vu antérieurement comment on peut faire disparaître S_{Ae} par l'addition d'eau; j'ai également réussi en faisant évaporer l'éther à température constante. Dans ces conditions le système se déplace le long de la droite Aes de t vers s.

Aussi longtemps que le point demeure encore compris dans le triangle n_1 n_2 n_3, nous conservons les trois couches $S_{Ae} + S_A + S_N$. Cependant la quantité de S_{Ae} diminue constamment et finit par disparaître. Quand l'éther s'évapore davantage le système entre dans la portion

$n_2\,efn_3$, et donne l'équilibre $S_N + S_A$. S_N change de composition et se déplace le long de la courbe $n_3 f$; S_A le long de la courbe $n_2 e$. Au début S_N était la couche supérieure et S_A la couche inférieure; mais avant que les points ne soient arrivés en e et f, elles ont changé de position et se sont superposées dans l'ordre inverse. Il doit donc y avoir un moment où S_N et S_A ont le même poids spécifique. Quand l'éther s'évapore encore davantage, le système pénètre dans le triangle Nef; il se dépose du nitrile solide, et il prend naissance l'équilibre $N + S_N + S_A$. On voit S_N diminuer, le nitrile solide augmenter constamment, et l'on obtient finalement l'équilibre $N + S_A$. Cela arrive quand le système a pénétré dans Nae.

On peut encore partir d'un système formé d'eau et d'éther et ajouter du nitrile. Admettons que le point qui représente la composition du mélange soit situé sur le côté AAe entre b et c. Nous obtenons donc les deux solutions $S_{Ae} + S_A$. L'addition de nitrile fera que ces solutions changent de composition suivant les courbes bn_2 et cn_1. L'addition ultérieure de nitrile fait passer le point exprimant la constitution du système dans l'intérieur du triangle $n_1\,n_2\,n_3$, de manière qu'il prend naissance une troisième couche, savoir S_N, qui s'interpose entre les deux autres. Continuant toujours à ajouter du nitrile, on verra la quantité de S_N augmenter, celle de S_{Ae} et S_A diminuer. Les rapports de quantité de S_{Ae} et S_A décideront laquelle des deux couches disparaîtra la première, et lequel des deux équilibres suivants nous obtiendrons: $S_{Ae} + S_N$ ou $S_A + S_N$. C'est ce que montre aussi la fig. 6.

En effet, menons dans cette figure la droite Nn_3; cette droite partage le triangle $n_1\,n_2\,n_3$ en deux portions. Si le système des trois solutions est situé dans la portion de gauche, l'addition de nitrile le fait passer dans $en_2\,n_3 f$, de sorte que l'on obtient l'équilibre $S_A + S_N$; mais s'il est situé dans la portion de droite, l'addition de nitrile fait passer le système dans $n_3\,gh\,n_1$, et l'on obtient l'équilibre $S_{Ae} + S_N$.

L'addition ultérieure de nitrile peut donner naissance à divers cas; le système peut pénétrer dans l'intérieur du triangle Nfe, de sorte que l'équilibre $N + S_A + S_N$ prend naissaince; cet équilibre persiste. Si le système pénètre dans le triangle Ngh, c'est l'équilibre $N + S_{Ae} + S_N$ qui prend naissance; si enfin il pénètre dans la portion fgn_3, nous obtenons une solution homogène, qui par addition de nitrile se change en le système $N + S_N$.

On a donc dans ce dernier cas, par addition de nitrile: d'abord deux

couches, puis trois, puis encore deux, puis un seule et finalement du nitrile solide en présence d'une solution.

J'expliquerai encore au moyen de cette figure quelques phénomènes que j'ai observés. J'avais deux flacons; dans l'un se trouvait l'équilibre $N + S_{Ae} + S_N$; les constituants N et S_N étaient peu, S_{Ae} richement représentés. Le point qui exprime ce système est donc situé dans l'intérieur du triangle Ngh et dans le voisinage de h.

Dans le deuxième flacon se trouvait l'équilibre $N + S_A + S_N$; N et S_N étaient peu, S_A richement représentés; le point qui exprime la composition de ce système est donc situé dans le voisinage de e, dans l'intérieur du triangle Nef.

Je réunis le contenu des deux flacons; la phase solide disparut et il prit naissance trois couches liquides.

Imaginons que dans la figure aient été dessinés les deux points qui expriment la composition des deux premiers systèmes. Une droite qui joint les deux points coupe le triangle $n_1 n_2 n_3$. Si l'on mélange ces deux systèmes, la composition du nouveau système sera représentée par un point sur cette droite, et pourra donc être situé dans l'intérieur du triangle $n_1 n_2 n_3$, de sorte qu'il doit prendre naissance trois couches.

On peut aussi, comme on le voit sans peine dans la figure, obtenir par ce moyen une solution homogène. Prenons en effet le système $N + S_{Ae} + S_N$; et supposons les rapports des quantités $N + S_{Ae} + S_N$ tels que le point qui exprime la composition soit situé dans le voisinage de g. Prenons d'autre part un système $N + S_A + S_N$, dans le voisinage de f; on obtient en mélangeant les deux systèmes, aux dépens du nitrile solide et des quatre couches, une seule solution homogène.

Quand on élève la température les divers points de l'isotherme de la fig. 6 changeront de place. Les points b et c, qui représentent la solubilité réciproque de l'eau et de l'éther, se déplacent légèrement vers A, attendu que quand on chauffe la teneur en éther diminue dans les deux couches.

Les points a et d, exprimant la solubilité du nitrile dans l'eau et l'éther, se rapprochent un peu du point N, attendu que la solubilité du nitrile dans l'eau et aussi dans l'éther augmente. Les trois points n_1, n_2 et n_3 changent également de place; n_1 toutefois ne se déplace que peu, n_2 un peu davantage, n_3 se déplace rapidement vers le bas.

Les deux triangles Nef et Ngh s'éloignent davantage les uns des

autres; *Nef* se rapproche de plus en plus du côté *NA* du triangle et coïncide à 18,5° avec ce dernier, de manière que les points *e* et *f* tombent sur le côté *AN*. Au-dessus de 18°,5 le triangle *Nfe*, et par suite aussi l'équilibre $N + S_A + S_N$ ont disparu; le triangle *Ngh* ou l'équilibre $N + S_{Ae} + S_N$ ne continuent à exister que jusque 33° environ.

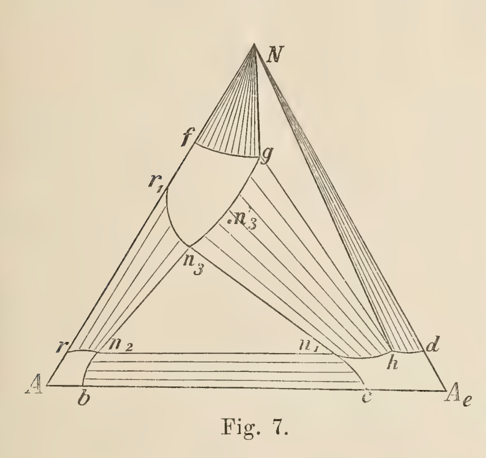


Fig. 7.

La fig. 7 donne la forme d'une isotherme à 30—31°, et il est facile de voir comment elle dérive de la fig. 6. Quand le triangle *Nef* de la fig. 6 a disparu, la portion stable de la courbe binodale se continue jusqu'au côté *NA* du triangle et s'y termine en les points *r* et r_1 (fig. 7). La courbe *gf* de la fig. 6 se terminera également dans la fig. 7 sur le côté *NA* du triangle, notamment au point *f*.

La position du triangle *Ngh* n'a pas été déterminée à cette température; il sera probablement situé tout près du côté *NAe*, puisqu'il disparaît vers 33°. Déjà à 20° il est très rapproché de *NAe*, attendu qu'à cette température nous avons trouvé pour *g* 5,8 mol. et pour *h* 2,1 mol. H_2O. La courbe *fg* n'a pas non plus été déterminée en détail, mais nous connaissons le point *f*, puisque ce point donne la solubilité du nitrile dans l'eau. Les solutions S_N de la courbe r_1n_3 sont conjuguées avec les solutions S_A de la courbe rn_2.

Courbe r_1n_3. Solutions S_N.

Point r_1	± 37 mol. *A*	0 mol. *Ae*	± 63 mol. *N*.
	4,5 „ „	7,2 „ „	48,4 „ „
	46,8 „ „	9,8 „ „	43,4 „ „
	46,5 „ „	12,4 „ „	41,4 „ „
„ n_3	45,1 „ „	15,3 „ „	39,5 „ „

Courbe rn_2. Solutions S_A.

Point *r*	± 96,5 mol. *A*	0 mol. *Ae*	± 3,5 mol. *N*.
	94,1 „ „	1,6 „ „	4,2 „ „
„ n_2	94,6 „ „	1,8 „ „	3,6 „ „

Les solutions S_N de la courbe $n_3 g$ sont conjuguées avec les solutions S_A de la courbe $n_1 h$.

Courbe $n_3 g$. Solutions S_N.

Point n_3	45,1 mol. *A*	15,3 mol. *Ae*	39,5 mol. *N*.
	41,4 „ „	15,7 „ „	42,8 „ „
	29,0 „ „	16,4 „ „	54,5 „ „
	28,8 „ „	16,1 „ „	55,0 „ „
	14,1 „ „	15,1 „ „	70,8 „ „

Courbe $n_1 h$. Solutions S_{Ae}.

Point n_1	9,4 mol. *A*	85,0 mol. *Ae*	5,4 mol. *N*.
	9,0 „ „	85,4 „ „	5,4 „ „

Les solutions S_A de la courbe $n_2 b$ sont conjuguées avec les solutions S_{Ae} de la courbe $n_1 c$.

Courbe $n_2 b$. Solutions S_A.

Point n_2	94,6 mol. *A*	1,8 mol. *Ae*	3,6 mol. *N*.
	96,8 „ „	1,4 „ „	1,6 „ „
„ *b*	98,73 „ „	1,27 „ „	

Courbe $n_1 c$. Solutions S_{Ae}.

Point n_1	9,4 mol. *A*	85 mol. *Ae*	5,4 mol. *N*.
	8,6 „ „	88,8 „ „	2,2 „ „
	5,25 „ „	94,75 „ „	

Comparons à présent la position du triangle $n_1 n_2 n_3$ de la fig. 7 à sa position de la fig. 6. Les points n_1 et n_2 ne sont que légèrement déplacés; le point n_3 se déplace toutefois davantage. Sa position de la fig. 6 est représentée dans la fig. 7 par n'_3. Prenons donc à 10—11° un système de trois couches S_{Ae}, S_A et S_N, mais de cette dernière couche une quantité suffisante pour que le point exprimant le système soit voisin de n'_3. En chauffant jusque 30—31°, ce point passera donc dans la portion $n_3 g h n_1$ de la fig. 7, et il ne se formera que les deux couches $S_N + S_{Ae}$. En chauffant le système $S_{Ae} + S_A + S_N$ on a donc obtenu le système $S_{Ae} + S_N$.

Quand on continue à chauffer au-dessus de ± 33° disparaît aussi le

triangle *ngh*, et l'isotherme prend une forme telle que celle de la fig. 8. La courbe *fg*, exprimant la composition des solutions capables d'être en équilibre avec du nitrile solide, ne coupe plus la courbe binodale; celle-ci se termine sur *AAe* aux points *b* et *c*, sur *AN* en *r* et *r'* et sur *AeN* en *d* et *d'*.

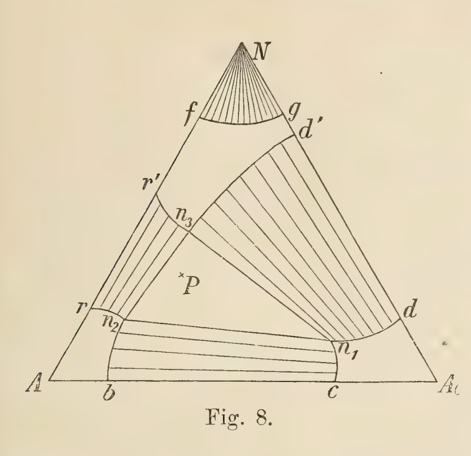


Fig. 8.

Partons des deux couches *b* et *c*, qui ne renferment que de l'eau et de l'éther, et ajoutons du nitrile; on peut calculer un coefficient de distribution du nitrile dans les deux couches. Soit $\frac{D_{Ae}}{D_A}$ ce coefficient. Quand on ajoute du nitrile, les solutions S_{Ae} et S_A changent de composition, suivant les courbes cn_1 et bn_2, et $\frac{D_{Ae}}{D_A}$ converge vers une limite, atteinte quand prend naissance la troisième couche liquide S_N. Cela a lieu quand S_{Ae} et S_A sont arrivés respectivement aux points n_1 et n_2. Quand prend naissance la troisième couche liquide S_N, on pourrait encore parler d'une distribution du nitrile entre les trois couches. Soit $\frac{D_{Ae}}{D_A}$ le coëfficient de distribution du nitrile entre les deux couches S_{Ae} et S_A; $\frac{D_{Ae}}{D_N}$ celui pour les deux couches S_{Ae} et S_N et $\frac{D_{Ae}}{D_N}$ celui pour les deux couches S_A et S_N. On aura entre ces trois coëfficients la relation suivante

$$\frac{D_{Ae}}{D_A} \cdot \frac{D_A}{D_N} = \frac{D_{Ae}}{D_N},$$

ce qui se voit sans peine dans la figure.

On voit encore facilement que la relation précédente ne se vérifie pas seulement pour la distribution du nitrile, mais encore pour celle de l'eau et de l'éther.

Considérons à présent les poids spécifiques des solutions le long des

diverses courbes. Soient P_{Ae}, P_A et P_N les poids spécifiques des solutions S_{Ae}, S_A et S_N. Comme S_{Ae} surmonte toujours S_A, $\frac{P_{Ae}}{P_A}$ est toujours inférieur à 1; il en est de même de $\frac{P_{Ae}}{P_A}$. Quant à $\frac{P_A}{P_N}$, ce quotient peut être aussi bien supérieur qu'inférieur à l'unité.

Quand S_A et S_N ne renferment pas encore d'éther, S_A recouvre S_N (tout au moins aux températures inférieures à 42°; au-dessus de cette température c'est S_N qui recouvre S_A [1])); on a par conséquent $\frac{P_A}{P_N} < 1$. L'addition d'éther, par laquelle la composition des deux couches change suivant les courbes rn_2 et $r'n_3$, fait que finalement $\frac{P_A}{P_N} = 1$, pour dépasser l'unité quand on ajoute encore plus d'éther, attendu qu'alors S_N recouvre S_A.

A des températures encore plus élevées, les points f et g se rapprochent de plus en plus du point N et disparaissent à la température de fusion du nitrile. De même, les points r et r' se rapprochent très rapidement, tandis que d et d' ne se rapprochent que très lentement l'un de l'autre.

On doit à présent se demander, ce qu'il advient du triangle $n_1\,n_2\,n_3$? Les déterminations quantitatives n'étant plus possible, je m'en suis tenu à l'analyse qualitative.

Je mélangeai dans un tube scellé des quantités pesées d'eau, d'éther et de nitrile. Soit p le point qui exprime la composition du système. Comme ce point est compris dans le triangle $n_1\,n_2\,n_3$, il prend naissance les trois solutions S_{Ae}, S_A et S_N.

En chauffant on fait toujours disparaître une des trois couches, savoir S_A ou S_N. Supposons le cas où S_A disparaît, ne laissant que $S_{Ae} + S_N$. C'est un signe qu'à cette température le côté $n_3 n_1$ du triangle $n_1\,n_2\,n_3$ passe par le point p. Si toutefois S_N disparaît, et qu'il reste $S_{Ae} + S_A$, c'est le côté $n_1\,n_2$ qui passe par p.

Je pris les quantités relatives suivantes:

[1]) *Zeitschr. f. physik. Chem.*, Bd. 23, p. 420; *Arch. Néerl.*, Série II, T. II, p. 25.

a.	53,2 mol. *A*	23,4 mol. *Ae*	23,04 mol. *N.*
b.	67,75 „ „	16,06 „ „	16,18 „ „
c.	79,6 „ „	7,7 „ „	15,2 „ „
d.	79,3 „ „	10,1 „ „	10,0 „ „

et chauffai.

Vers 50—51°, dans le cas *a*, disparut la couche S_A. Le côté $n_1\ n_3$ passe donc à cette température par un point, dont la position est indiquée par la quantité du système; et le côté $n_1\ n_3$ se rapproche du côté $n_1\ n_2$. Vers 55—56°, le système *b* perdit de même la couche S_A; le côté $n_1\ n_3$ s'était donc encore rapproché davantage du côté $n_1\ n_2$. Quand je chauffai le système *d*, je vis ici aussi disparaître vers 55—56° une couche, qui se montra toutefois être la couche S_N. Le côté $n_1\ n_2$ se rapproche donc encore du côté $n_1\ n_3$. Vers 55—56° ces deux couches ne sont donc plus guère éloignées l'une de l'autre, comme on peut le déduire des compositions de *b* et *d*.

Je pris maintenant le système *c* avec une teneur en nitrile intermédiaire entre celle de *b* et *d*. Vers 55,5°—56,5° disparut également une des couches; mais je ne pus reconnaître si c'était S_A ou S_N. Les deux côtés du triangle sont donc très proches l'un de l'autre à cette température, et coïncident probablement vers 56,5°.

A cette température, le triangle $n_1\ n_2\ n_3$ disparaît donc de la figure 8, puisque les points n_2 et n_3 coïncident.

Quelques phénomènes, observés chez des systèmes de composition différente, semblent cependant être l'indice de complications nouvelles. J'y reviendrai peut-être plus tard, quand j'aurai poursuivi ce travail.

Supposons à présent les diverses isothermes, qui ont été considérées ci-dessus, portées les unes à la suite des autres sur un axe des températures. Figurons-nous ensuite qu'il y ait passage continu entre les diverses formes d'isothermes; nous obtiendrons un solide, qui représente, dans l'espace, les divers équilibres.

La fig. 1 est une projection de ce solide; les diverses isothermes sont les courbes d'intersection avec des plans perpendiculaires à l'axe des températures.

On peut encore choisir diverses autres projections, dont j'en considérerai une de plus près. Construisons p. ex. dans la fig. 8 une projection en perspective des divers points, regardant p. ex. du point *Ae*, sur le côté *AN*. Pour obtenir cette projection d'un point quelconque, p. ex. n_2, on

mènera la droite AeN_2. Le point d'intersection de cette droite avec le côté AN est la projection en perspective du point n_2. De la position de cette projection nous pouvons déduire les proportions d'eau et de nitrile dans la solution n_2; elle ne nous renseigne pas toutefois sur la quantité d'éther que renferme cette couche. On peut dire aussi que la projection en perspective du point n_2, regardant du point *Ae*, nous apprend le nombre des molécules de nitrile que renferme la solution n_2 sur 100 mol. d'eau et de nitrile ensemble, quand on néglige la teneur en éther.

Projetons à présent, dans chaque isotherme, et du point *Ae*, les divers points exprimant les compositions des diverses phases des équilibres complets. On obtient ainsi la fig. 9, que l'on peut considérer

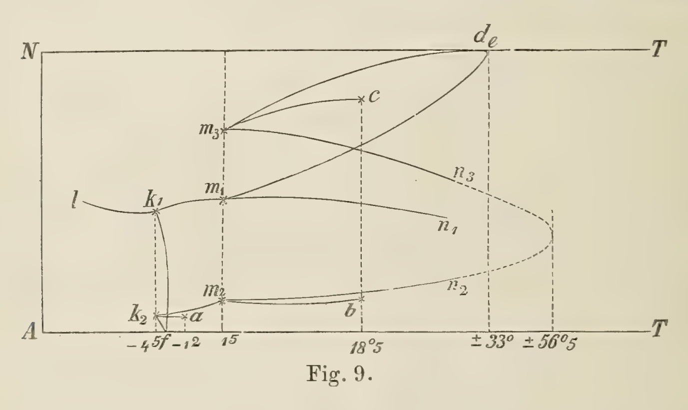


Fig. 9.

comme une projection isothermique en perspective du solide. Dans cette figure, on a porté sur l'axe AT la température, et sur l'axe AN le nombre de molécules de nitrile, que renferme chaque solution sur 100 mol. d'eau et de nitrile ensemble, la teneur en éther étant négligée [1].

Pour rendre la figure plus claire, je me suis contenté d'une représentation schématique.

Partons de nouveau du point quintuple avec les phases N + glace + S_{Ae} + S_A, correspondant à — 4,5°. Les deux solutions S_{Ae} et S_A sont représentées par les points k_1 et k_2. L'équilibre N + glace + S_{Ae},

[1]) Dans mon travail sur l'eau, *NaCl* et nitrile, j'ai déjà fait usage de cette projection. C'est ainsi que les figures 2 et 3 (*Zeitschr. f. physik. Chem.*, Bd. 23, p. 423; *Arch. Néerl.* Série II, T. II, p. 28) sont des projections perspectives du solide de la fig. 4; la première vue de l'axe *NaCl*—*T*, la seconde vue de l'axe nitrile — *T*.

qui se dirige vers les basses températures, est représenté par $k_1 l$; l'équilibre N + glace + S_A, qui se dirige vers les hautes températures, est représenté par la courbe $k_2 a$ et se termine à — 1,2°, au point cryohydratique du nitrile en présence d'eau seule.

L'équilibre glace + S_{Ae} + S_A réclame deux courbes; S_{Ae} est représenté par la courbe $k_1 f$, S_A par $k_2 f$. Les deux courbes se terminent au point f à — 3,8°, température cryohydratique de l'eau et de l'éther. Comme à cette température les deux couches ne renferment plus de nitrile, f doit être situé sur l'axe AT. L'équilibre $N + S_{Ae} + S_A$ est indiqué par les deux courbes $k_1\,m_1$ et $k_2\,m_2$, dont la première correspond aux solutions S_{Ae}, la deuxième aux solutions S_A. Cet équilibre se termine en un nouveau point quintuple avec les phases $N + S_{Ae} + S_A + S_N$, de telle sorte que nous avons besoin de trois points pour exprimer les compositions des trois couches. Ce sont les points m_1, m_2 et m_3. Partant de ce point quintuple, trois équilibres se dirigent vers les hautes températures, savoir $N + S_A + S_N$, $N + S_{Ae} + S_N$ et $S_{Ae} + S_A + S_N$.

L'équilibre $N + S_A + S_N$ est représenté par les deux courbes $m_3 c$ et $m_2 b$; $m_3 c$ donne les compositions des solutions S_N et $m_2 b$ celles des solutions S_A. Cet équilibre se termine à 18,5°, température à laquelle les deux couches S_A et S_N ne renferment plus d'éther. L'équilibre $N + S_{Ae} + S_N$ est exprimé par les deux courbes $m_3 e$ et $m_1 e$; $m_1 e$ donne la composition du solutions S_{Ae}, $m_3 e$ celle des solutions S_N. Cet équilibre se termine vers 33° au point e. Comme à cette température les deux couches S_{Ae} et S_N ne renferment plus d'eau, le point e doit se trouver sur la droite NT.

Le dernier équilibre, savoir $S_{Ae} + S_A + S_N$ réclame trois courbes. S_{Ae} est représenté par $m_1\,n_1$, S_A par $m_2\,n_2$ et S_N par $m_3\,n_3$. Les trois courbes n'ont été déterminées que vers 30—31°; les autres expériences mentionnées ci-dessus rendent toutefois très probable que les courbes $m_3\,n_3$ et $m_2\,n_2$ passent vers 56,5° l'une dans l'autre.

Je n'ai parlé ici que de la projection sur le plan ANT, mais on peut encore projeter sur le plan $AAeT$ et le plan $NAeT$. Le lecteur pourra toutefois, d'après ce qui précède, les construire aisément lui-même.

B. Equilibres dans le système; eau, acide benzoïque et nitrile succinique.

Divers cas se laissent considérer dans les équilibres de trois constituants *A, B* et *C,* quand on prend ces constituants deux à deux:

1°. Dans les systèmes de deux constituants seulement, p. ex. le système de *A* et *B,* il ne prend naissance que des solutions homogènes, de manière qu'il n'y a pas séparation en deux couches. La même chose se vérifie pour les systèmes de *A* et *C* et de *B* et *C.*

2°. Dans un des systèmes de deux constituants, p. ex. le système de *A* et *B,* il peut prendre naissance deux couches liquides; dans les deux autres systèmes, c'est-à-dire *A* et *C* et *B* et *C* cela n'a pas lieu, et toutes les solutions demeurent homogènes.

3°. Dans deux des systèmes de deux constituants il prend naissance deux couches liquides, mais non dans le troisième.

4°. Dans chacun des trois systèmes il prend naissance deux couches liquides.

J'ai déjà communiqué quelques exemples expérimentaux de ces divers cas. Le deuxième p. ex. s'observe dans le système eau, *NaCl* et nitrile succinique [1]). En effet, dans le système d'eau et de succinonitrile seuls il se forme deux couches liquides; au contraire, dans le système eau, *NaCl* et le système succinonitrile, *NaCl* les solutions restent homogènes tout au moins pour ce qui regarde les phases stables.

Le pli qui se forme dans la surface ζ ne s'étend donc que jusqu'à l'un des plans limitants. Il est possible il est vrai qu'il se prolonge encore jusqu'au contact d'un des deux autres plans limitants, mais alors ces portions seront situées complètement au-dessus du cône tangent à la surface ζ, et dont le sommet se trouve au point exprimant la phase solide.

J'ai donné ci-dessus un exemple du quatrième cas dans le système eau, éther et nitrile succinique. Entre des températures déterminées, il se forme dans chacun des systèmes eau-éther, eau-nitrile et éther-nitrile deux couches liquides; le pli de la surface ζ se prolonge donc jusque dans les trois plans limitants.

[1]) *Zeitschr. f. phys. Chemie.* Bd. 23, p. 417; *Arch. Néerl.*, Série II, T. II, p. 21.

Un exemple du troisième cas, où dans deux des systèmes prennent naissance deux couches liquides, tandis que dans le troisième toutes les solutions restent homogènes, fera l'objet des développements suivants.

On peut en général considérer deux cas. Imaginons en effet que des trois constituants A, B et C seuls B et C forment des solutions homogènes, tandis que dans les systèmes de A et B et de A et C il peut y avoir stratification. Or il est possible qu'à toutes les températures auxquelles, dans le système A et B, il y a séparation en couches, les solutions du système A—C soient encore homogènes, tandis qu'aux températures auxquelles dans le système A—C il y a stratification, les solutions du système A—B restent homogènes.

Cela se réalise dans le système : eau, acide benzoïque et nitrile succinique. L'acide benzoïque et le nitrile succinique ne donnent que des solutions homogènes ; l'eau et le nitrile (comme je dirai dorénavant pour abréger) ainsi que l'eau et l'acide benzoïque peuvent présenter la séparation en couches.

Dans le système eau-nitrile les deux phases liquides apparaissent entre 18,5° environ et 56,5° ; à ces mêmes températurès les solutions du système eau-acide benzoïque sont encore homogènes ; la séparation en deux couches n'a lieu ici qu'entre ± 95° et ± 115,5°.

On peut toutefois aussi se représenter le cas où aux températures qui provoquent la stratification dans le système A—B, il y a également stratification dans le système A—C. Je reviendrai plus loin sur ce cas, qui se réalise dans le système eau, alcool et nitrile.

Les analyses des solutions dans le système : eau, acide benzoïque et nitrile ont été faites de la manière suivante. Dans une quantité pesée de solution je déterminai la teneur en acide benzoïque par titration au moyen de $NaOH.aq$. J'ajoutai ensuite une grande quantité d'une forte lessive de potasse, saponifiai le nitrile par l'ébullition, et titrai l'ammoniaque formée, après distillation, au moyen de $H_2SO_4.aq$, ce qui me donna en même temps la teneur en nitrile de la solution.

1. *Equilibre avec deux constituants.*

Pour considérer le système : eau, acide benzoïque et nitrile, nous devons connaître les trois systèmes de deux constituants, savoir eau-acide benzoïque, eau-nitrile et nitrile-acide benzoïque. Le premier de ces sys-

tèmes à été étudié par M. ALEXEJEFF [1]); les résultats auxquels il fut conduit sont représentés dans la fig. schématique 10 par les courbes *ab*, *bcd* et *dB*. La température de transformation de l'acide benzoïque dans l'eau est située environ à 95°; la composition des deux couches liquides, qui à cette température peuvent être en équilibre avec de l'acide benzoïque solide, est indiquée par les deux points *b* et *d*. La courbe *ba* exprime les solutions qui aux températures inférieures à la température de transformation sont capables de faire équilibre à l'acide benzoïque solide; elle se termine en un point cryohydratique, qui n'a pas toutefois été déterminé par M. ALEXEJEFF. La courbe *dB* donne la composition des solutions, en équilibre au-dessus de la température de transformation avec l'acide benzoïque solide; elle se termine à la température de fusion (120°) de l'acide benzoïque solide, au point *B*.

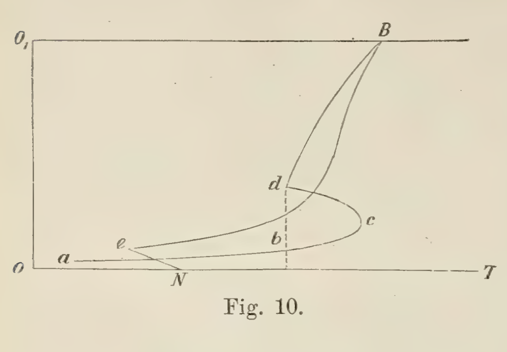


Fig. 10.

Les équilibres qui se composent de deux phases liquides sont exprimés par les deux courbes *bc* et *dc*, qui passent l'une dans l'autre au point *c*. Ce dernier point, où les deux couches liquides deviennent donc identiques, correspond à la température d'environ 115,5°.

Le deuxième des deux équilibres avec deux constituants que nous devons connaître est le système eau-nitrile. Dans un de mes mémoires précédents [2]) j'ai parlé de ce système; il est tout à fait semblable au système eau-acide benzoïque. Si en effet on suppose en O_1 au lieu d'acide benzoïque le nitrile, on obtient de nouveau une figure telle que *a b c d B*. Les points *b* et *d* toutefois sont alors situés à peu près à 18,5°; le point *B* à 55,5° et *c* à 56,5°. Nous avons finalement encore besoin de connaître le système nitrile-acide benzoïque. Je n'ai pas à cette occasion observé la formation de deux couches liquides. Le tableau suivant donne les compositions des solutions appartenant à cet équilibre, exprimées en molécules acide benzoïque sur 100 mol. nitrile et

[1]) *Wied. Ann.* Bd. 23, p. 305.

[2]) *Zeitschr. f. physik. Chem.* Bd. 23, p. 417. *Arch. Néerl.* Série II, T. II, p. 21.

acide benzoïque réunis. Il y a ici deux cas à considérer, comme on le nitrile ou l'acide benzoïque peuvent apparaître sous forme de phase solide. On a donc deux systèmes d'équilibre, savoir S + uitrile et S + acide benzoïque

Système S + nitrile.

Temp.	
47°	2,58
51	1,56
± 54,5	0

Système S + acide benzoïque.

47°	3,37
54,5	4,14
66,5	6,0
86	11,8
95,5	19,2
107	39,2
110	63,4
± 120	100,0.

Ces deux équilibres sont également représentés dans la fig. 10. Le point e donne la position du point de fusion commun du nitrile et de l'acide benzoïque. De ce point situé au-dessous de 47° partent les deux équilibres $S + N$ et $S + A$, qui se dirigent tous deux vers les hautes températures. Le premier est représenté par la courbe eN et se termine au point N à la température de fusion du nitrile pur; le deuxième est représenté par la courbe eB et se termine au point B à la température de fusion de l'acide benzoïque pur.

2. *Equilibres avec trois constituants.*

Les résultats obtenus sont représentés schématiquement dans la fig. 11. On doit encore se représenter, perpendiculairement au plan du triangle équilatéral de cette figure, l'axe des températures; ce qui donne une représentation dans l'espace, déjà décrite dans mes mémoires précédents. La fig. 11 est donc la projection de ce solide sur le plan du triangle. Les lettres A, N et B indiquent les constituants eau, nitrile et acide benzoïque. Sur le côté AN sera donc représenté l'équilibre entre l'eau et le nitrile seuls; les points n_1 et n_2 expriment les solutions, susceptibles d'être en équilibre avec le nitrile solide, ce qui n'a lieu qu'à la tempéra-

ture de transition, c'est-à-dire vers 18,5°. Le point n donne la composition de la solution, dans laquelle les deux couches se confondent; cela arrive vers 55,5°, température critique de mélange. Avec chaque solution de la portion $n_1 n$ est conjuguée une solution de la portion $n n_2$. C'est ainsi p. ex. que les solutions n_1 et n_2 peuvent se faire équilibre entre elles; de même, à une autre température déterminée, les solutions p_1 et p_2 p. ex.

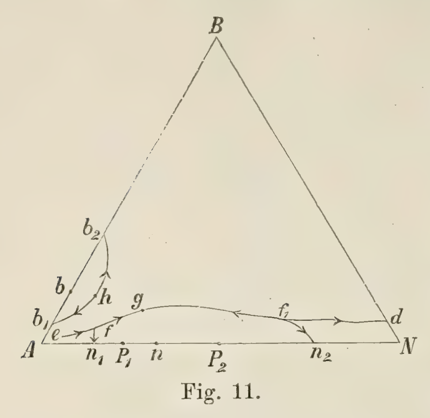


Fig. 11.

On exprime sur la portion $n_2 N$ les solutions qui au-dessus de la température, de transformation peuvent être en équilibre avec du nitrile solide; sur la portion An_1 les solutions qui au-dessous de la température de transformation peuvent être en équilibre avec de la glace ou du nitrile solide.

Sur le côté AB s'exprime l'équilibre de système eau-acide benzoïque. Les solutions capables de faire équilibre à l'acide benzoïque solide, sont représentées par des points sur les portions Ab_1 et $b_2 B$. Les points b_1 et b_2 expriment les compositions des solutions qui à la température de transformation d'environ 95° peuvent être en équilibre avec de l'acide benzoïque solide. Avec chaque point de la portion $b_1 b$ est conjugué un point de la portion bb_2; ils donnent les compositions des solutions qui peuvent se faire mutuellement équilibre. Vers 115,5° les deux couches liquides deviennent identiques; la composition de cette solution critique est représentée par b.

L'équilibre du système nitrile—acide benzoïque est situé sur le côté BN du triangle. Le point d exprime la composition de la solution, qui peut être en équilibre avec les deux phases solides: nitrile et acide benzoïque. Les points de la portion dN expriment les compositions des solutions en équilibre avec le nitrile solide; les points de la portion Bd donnent celles qui sont en équilibre avec de l'acide benzoïque solide.

Considérons à présent les équilibres dans lesquels prennent place les trois constituants. Partons d'une température à laquelle, abstraction faite de la phase vapeur, on observe les trois constituants solides glace $+ N + B$. Quand on chauffe, on atteindra une température à laquelle

la glace fond, et où il se forme une solution, ce qui nous donne le système glace + N + B + S. La température de ce point cryohydratique ne pourra être que faiblement inférieure à — 1,2°, attendu qu'à cette température est situé le point cryohydratique du nitrile et de l'eau, et l'acide benzoïque ne se dissout guère à cette basse température. De ce point cryohydratique avec les phases glace + N + B + S partent vers les hautes températures trois équilibres, dont deux sont des courbes de glace; le troisième est l'équilibre $N + B + S$. J'ai déterminé deux points de cette courbe:

0°	98,48 mol. A	0,04 mol. B	1,47 mol. N.
11—12°	97,5	0,08	2,4

Dans la fig. 11, cet équilibre est exprimé par la courbe ef. Il se termine au point f en un nouveau point quintuple, dans lequel prennent naissance deux phases solides. Ce point quintuple est situé vers 11—12° et présente les phases: $N + B + S_A + S_C$, S_A représentant la couche aqueuse et S_C la couche concentrée.

La composition de S_A est exprimée par

97,5 mol. A 0,08 mol. B 2,4 mol. N,

celle de S_C par

32,0 mol. A 3,1 mol. B 64,9 mol. N.

On voit donc que la couche S_C renferme moins d'eau et plus d'acide benzoïque et de nitrile que la couche S_A; si bien que, pour former aux dépens de la couche S_A la couche S_C, on doit encore ajouter à S_A les deux constituants acide benzoïque et nitrile.

La réaction est donc la suivante:

$$S_A + B + N \rightleftarrows S_C.$$

C'est ce qu'on déduit aisément de la fig. 11. Dans cette figure, f donne la composition de la solution S_A et f_1 celle de la couche S_C. Le point f_1 est donc situé dans l'intérieur du triangle avec les sommets f, B et N; de telle sorte que l'on peut former S_C aux dépens des trois phases S_A, B et N [1]).

---

[1]) *Zeitschr. f. physik. Chem.*, Bd. 25, p. 317. *Arch. Néerl.* Série II, T. II, p. 160.

De ce point quintuple partent quatre équilibres (car la phase vapeur étant négligée, on n'en a que quatre au lieu de cinq). Ce sont:

vers les basses températures	$B + N + S_A$	(1)
„ „ hautes „	$B + N + S_C$	(2)
„ „ „ „	$B + S_A + S_C$	(3)
„ „ „ „	$N + S_A + S_C$	(4)

Les équilibres 1 et 2 sont formés l'un et l'autre de deux phases solides et une phase liquide; les équilibres 3 et 4 d'une seule phase solide et deux phases liquides.

L'équilibre 1, représenté dans la figure par ef, se dirige vers les basses températures; il a déjà été considéré; l'équilibre 2, savoir $B + N + S_C$, se dirige vers les hautes températures et est exprimé par la courbe $f_1 d$.

J'ai déterminé quelques points de cette courbe:

11—12°	32,0 mol. A	3,1 mol. B	64,9 mol. N.
24°	19,6	3,0	77,4
34°	12,9	2,9	84,2

Elle se termine au point d, point de fusion commun de l'acide benzoïque et du nitrile.

On a donc à toutes les températures entre le point cryohydratique et le point de fusion commun de l'acide benzoïque et du nitrile, des solutions susceptibles d'être en équilibre avec de l'acide benzoïque et du nitrile. L'apparition du point quintuple avec deux couches liquides a toutefois pour conséquence que la série des solutions ne forme pas une courbe continue, mais deux courbes séparées ef et $f_1 d$, dont l'une exprime les solutions en équilibre avec les deux constituants solides au-dessous de la température de ce point quintuple, la deuxième les solutions en équilibre avec les mêmes constituants au-dessus de cette température.

Considérons à présent l'équilibre $N + S_A + S_C$, qui se dirige également vers les hautes températures. Cela réclame deux courbes, attendu que dans cet équilibre il prend naissance deux solutions. Partant de 11—12°, il se termine déjà vers 18,5°, où dans le système d'eau et de nitrile seuls on n'observe que l'équilibre $N + S_A + S_C$, les deux couches liquides ne renfermant plus d'acide benzoïque. Dans la fig. 11 l'équilibre $N + S_A + S_C$ est représenté par les deux courbes fn_1 et $f_1 n_2$. La courbe fn_1 donne les compositions des solutions S_A, la courbe $f_1 n_2$ celle des solutions S_C.

La position des deux courbes nous est donnée par les dosages suivants:

Composition des solutions S_A (courbe fn_1).

11—12°	97,5 mol. A	0,08 mol. B	2,4 mol. N.
15°	97,38	0,04	2,58
18,5°	± 97,5	0	± 2,5

Composition des solutions S_C (courbe f_1n_2).

11—12°	32,0 mol. A	3,1 mol. B	64,9 mol. N.
15°	32,5	1,3	66,2
18,5°	± 28	0	± 72

La température de transformation du nitrile dans l'eau, qui est d'environ 18,5°, est donc abaissée par l'addition de nitrile. Des considérations antérieures ont montré que la température de transformation doit être abaissée, quand le nouveau constituant ajouté se dissout plus dans la couche concentrée que dans la couche diluée [1]). Les deux tableaux précédents permettent de reconnaître sans peine que cela est reellement le cas, et l'on voit donc confirmé ainsi les considérations ci-dessus mentionnées.

Prenons sur les courbes fn_1 et f_1n_2 deux points conjugués, p. ex. à une température déterminée les deux solutions du système $N + S_A + S_C$, et joignons les deux points au sommet N du triangle. Ce nouveau triangle tourne son long côté vers le côté AN du triangle, et il résulte de mes considérations antérieures que la température de transformation doit alors être abaissée, comme nous l'avons en effet observé ici.

Considérons à présent l'équilibre $B + S_A + S_C$, qui réclame également deux courbes, partant de f et f_1. On pourrait être tenté de croire que cet équilibre se termine également à la température à laquelle prend naissance le système $B + S_A + S_C$, quand les couches S_A et S_C ne renferment plus de nitrile; ce serait donc aux points b_1 et b_2 du côté BA du triangle. On obtiendrait alors deux courbes, dont l'une fb_1 exprimerait la composition des solutions S_A, l'autre f_1b_2 la composition des solutions S_C.

Mais cela n'est pas le cas. L'équilibre $B + S_A + S_C$, dans lequel de l'acide benzoïque solide est donc en équilibre avec deux couches li-

[1]) Voir H. A. LORENTZ, *Zeitschr. f. physik. Chem.* Bd. 25, p. 332. *Arch. Néerl.* Série II, T. II, p. 174.

Voir aussi, *Zeitschr. f. physik. Chem.* Bd. 25, p. 320. *Arch. Néerl.* Série II, T. II, p. 165.

quides, prend naissance vers 11,5°, et disparaît de nouveau vers 51°. Plus tard, il réapparaît vers 87°, pour redisparaitre vers 95° à 96°. Nous avons donc ici un cas tout particulier; tandis que d'autres équilibres n'existent qu'entre deux limites de températures déterminées, cet équilibre-ci se réalise entre 11,5° et 51° et encore entre 87° et 96°.

Considérons d'abord l'équilibre $B + S_A + S_C$ entre 11,5° et 51°. Il est représenté dans la fig. 11 par les deux courbes fg et f_1g; fg exprime les solutions S_A, f_1g les solutions S_C. Au point g les deux courbes passent l'une dans l'autre, vers 51°. Tandis que l'élévation de température augmente toujours la concentration en nitrile et en acide benzoïque de la couche S_A, la couche S_C se dilue de plus en plus pour ce qui concerne ces constituants. Les deux couches se rapprochent graduellement en composition et deviennent identiques à 51°; cette phase critique est exprimée par le point g.

Les courbes fg et f_1g sont données par les points suivants.

Composition des solutions S_A (courbe fg).

11—12°	97,5 mol. A	0,08 mol. B	2,4 mol. N.
24°	96,86	0,126	3,02
35—36°	95,73	0,28	3,98
45—46°	63,52	0,69	5,34
49—50°	90,03	1,46	8,51

Composition des solutions S_C (courbe f_1g).

11—12°	32,0 mol. A	3,1 mol. B	64,9 mol. N
24°	43,5	4,0	52,5
35—36°	53,2	4,9	41,8
45—46°	62,1	5,4	32,5
50°	78,0	3,8	18,2

D'où l'on peut déduire que la température à laquelle les deux phases liquides deviennent identiques est d'environ 51°, et que cette phase critique aura une composition telle que

$\pm$ 85 mol. A $\pm$ 2,5 mol. B $\pm$ 12,5 mol. N.

Au-dessus de cette température l'équilibre $B + S_A + S_C$ a disparu; de l'acide benzoïque solide ne se montre plus à côté de deux couches liquides. Ce n'est que vers 87° que cela redevient possible, et que l'on

voit réapparaître l'équilibre $B + S_A + S_C$. Dans la figure la courbe hb_1 exprime les compositions des solutions S_A, la courbe hb_2 celles des solutions S_C.

La position de la courbe est donnée par les points suivants:

Composition des solutions S_A (courbe hC_1).

88°	93,3 mol. A	4,7 mol. B	1,9 mol. N.
89°	95,0	3,3	1,6
95—96°	98,8	1,2	0

Composition des solutions S_C (courbe hb_2).

88°	86,3 mol. A	10,94 mol. B	2,73 mol. N.
89°	83,55	13,67	2,76
95—96°	72,5	27,5	0

Les deux courbes se terminent sur le côté BN du triangle, aux points b_1 et b_2, où prend naissance l'équilibre $B + S_A + S_C$, quand S_A et S_C ne renferment plus de nitrile, c'est-à-dire seulement de l'eau et de l'acide benzoïque. Cette température est de 95—96°, et les compositions des couches à cette température sont empruntées à la fig. 10. La température à laquelle les deux solutions deviennent identiques est de 87° environ, et la compositions de cette solution est la suivante:

$\pm$ 90,6 mol. A $\pm$ 7,0 mol. B $\pm$ 2,4 mol. N.

La température de transition de l'acide benzoïque dans l'eau, température de 95—96°, est donc abaissée par l'addition de nitrile. Comme je l'ai déjà dit antérieurement [1]), il faut également que le nitrile se dissolve plus dans la couche concentrée que dans la couche diluée. On voit par les tableaux précédents que cela est réellement le cas. Si l'on prend sur les courbes bb_1 et bb_2 deux points conjugués, p. ex. à 89° et que l'on joint ces points au point B, on obtient un triangle, qui tourne son long côté vers le côté AB. Cela concorde également avec mes considérations antérieures [1]). Si nous menons perpendiculairement au plan ANB l'axe des températures, les diverses courbes de la fig. 11 acquièrent une position dans l'espace, et l'on obtient un solide, qui exprime

[1]) *Zeitsch. f. physik. Chem.* Bd. 25. p. 320. *Arch. Néerl.* Série II, T. II, p. 165.

les équilibres. On peut, au moyen de la fig. 11, bien se représenter ce solide, mais on y réussit cependant mieux quand on considère les courbes d'intersection de ce solide avec le plan perpendiculaire à l'axe des températures. Ces courbes d'intersection sont les isothermes dont j'en ai déterminé plusieurs.

Soit d'abord une isotherme au-dessous de la température du point quintuple. A ces températures on n'a que l'équilibre $B + N + S_A$, et l'isotherme prend une forme telle que celle de la fig. 12, dans laquelle y exprime la solution qui peut être en équilibre avec de l'acide benzoïque solide et du nitrile. Les points de la courbe xy donnent les solutions, capables de faire équilibre à l'acide benzoïque solide, les points yz les solutions qui peuvent faire équilibre au nitrile solide.

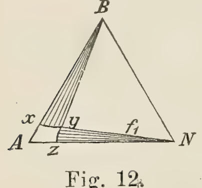


Fig. 12.

A la température du point quintuple l'isotherme a encore la forme de la fig. 12, mais il apparaît un nouveau point. C'est le point f_1, qui correspond au point f_1 de la fig. 11, tandis que le point y, à cette température, correspond au point f de la fig. 11.

La température s'élevant toujours davantage, les isothermes se modifient; entre 11,5° et 18,5° elles auront une forme telle que celle de la fig. 13. Le triangle BNy de la fig. 12 se partage en trois nouveaux triangles, savoir By_1f_1, Ny_2f_2 et BNf_3. J'ai mentionné ci-dessus un cas analogue dans l'équilibre eau, éther et nitrile.

On peut se figurer que les deux points y_1 et y_2 se sont formés aux dépens du seul point y et les trois point f_1, f_2 et f_3 aux dépens du seul point f_1 de la fig. 12. Quand la température s'élève, les trois triangles disparaissent de nouveau de la figure. A 18,5° disparaît le triangle Nf_2y_2; il coïncide à cette température avec le côté AN du triangle ANB, et la courbe binodale $y_1y_2f_2f_1$ se termine en deux points du côté AN. On obtient à des températures supérieures à 18,5° des isothermes telles que celles de la fig. 14, et qui ne renferment plus que deux triangles, savoir Byz, exprimant l'équilibre entre l'acide benzoïque et deux couches liquides, et BNv, qui exprime l'équilibre entre l'acide benzoïque, le nitrile et une solution. La courbe binodale yy_1z_1z donne les solutions qui peuvent être en équilibre les unes avec les autres; à chaque solution de yy_1 en correspond une de zz_1. Les points y et z de la fig. 14 doivent naturellement être situés sur la courbe fgf_1 de la fig. 11; savoir le point y sur la portion fg et le point z sur la portion

$f_1 g$. Le point v de la fig. 14 est évidemment situé sur la courbe $f_1\ d$ de la fig. 11.

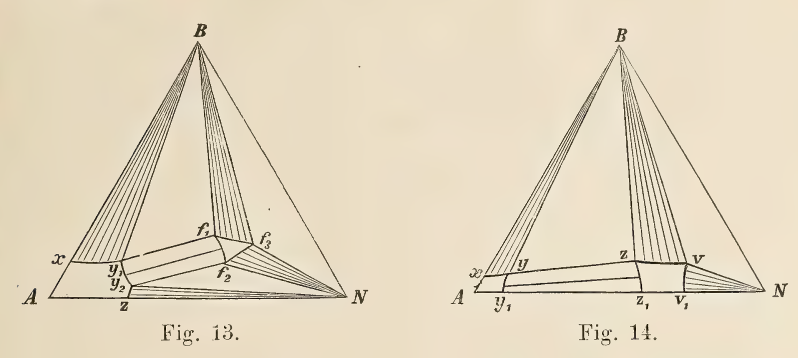


Fig. 13.

Fig. 14.

Si l'on se propose de construire l'isotherme pour une température déterminée, p. ex. 24°, les points $x\,y\,z\,v\,y_1\,z_1$ et v_1 se laissent aisément déduire des tableaux précédents. Le point x donne la solubilité de l'acide benzoïque dans l'eau; les points y_1 et z_1 expriment les deux couches liquides du nitrile en présence d'eau, qui peuvent à cette température, être en équilibre l'une avec l'autre; v_1 représente la solution en équilibre avec du nitrile solide, y et z les solutions du système $B + S_A + S_C$, y la couche S_A et z la courbe S_C; le point v donne la composition de la solution en équilibre avec de l'acide benzoïque et du nitrile. La température s'élevant encore, les points y et z de la fig. 5 se rapprochent de plus en plus; de même les points y_1 et z_1. Le point v se rapproche de plus en plus du côté BN du triangle et coïncide avec ce côté au point de fusion commun de l'acide benzoïque et du nitrile. Cela arrive en un point correspondant au point d de la fig. 11. Au-dessus de cette température le triangle BNv, qui exprime l'équilibre $B + N + S$, a donc disparu; les deux courbes zv et $v_1 v$ de la fig. 14 se continuent jusqu'au côté BN, sans se couper. Les deux cônes, dont l'un a son sommet en N, l'autre en B, ne se coupent donc plus.

Des trois triangles de la fig. 13, il n'en reste donc plus qu'un seul, savoir le triangle Byz. Le triangle $Nf_2\,y_2$ de la fig. 13 disparaît parce que l'un de ses côtés va coïncider avec le côté AN du triangle principal; de la même manière disparaît le triangle $Bf_3\,N$. Quant aux triangles $By_1 f_1$ de la fig. 13 ou Byz de la fig. 14, ils disparaissent de tout autre manière. Les deux solutions y et z de la fig. 14, c'est-à-dire les couches du système $B + S_A + S_C$, se rapprochent, comme nous

l'avons vu antérieurement, de plus en plus par leur composition à mesure que la température s'élève. Le point y se déplace sur la courbe fg (fig. 11) et le point z sur la courbe f_1g; ils se rapprochent de plus en plus l'un de l'autre et finissent par coïncider vers 51° en un même point g. Le triangle Byz de la fig. 14 n'est plus à présent qu'une droite, représentée dans la fig. 15 par Bg, et l'isotherme prend la forme de la fig. 15. La courbe xgw donne à présent les compositions de toutes les solutions qui peuvent être en équilibre avec de l'acide benzoïque solide; y_1gz_1 est la courbe binodale, et à chaque solution de la portion y_1g peut faire équilibre une solution de la portion z_1g; quant à la courbe vv_1, elle exprime les solutions capables d'être en équilibre avec du nitrile solide.

J'ai déterminé quelques points de la courbe $xgmw$ et de la courbe binodale y_1gz_1. Les points x, w, v, v_1, z_1 et y_1, auxquels ne correspondent que deux constituants, sont empruntés à ces équilibres de deux constituants:

Solutions en équilibre avec de l'acide benzoïque (courbe xgw)

Point x	± 99,82 mol. A	± 0,18 mol. B	0 mol. N.
	97,68	0,28	2,03
	92,0	1,21	6,79
Point g	± 85	± 2,5	± 12,5
	70,0	6,0	24,0
	44,91	7,83	47,25
Point w	0	± 4,0	± 96,0

La position de la courbe binodale est connue d'après les déterminations suivantes; les solutions placées en regard l'une de l'autre sont conjuguées.

	mol. A	mol. B	mol. n.		mol. A	mol. B	mol. n.
Point y_1	± 92	0	± 8	Point z_1	± 62	0	± 38
	—	—	—		71,0	1,33	27,66
	89,33	0,66	10,0		73,28	1,87	24,84
	—	—	—		79,35	2,23	18,41
Point g	± 85	± 2,5	± 12,5	Point g	± 85	± 2,5	± 12,5.

Le tableau qui donne les solutions de la courbe $xgmw$ montre qu'à cette température la solubilité de l'acide benzoïque solide atteint un

maximum. Dans la fig. 15 cette solution est représentée par le point m. La solubilité de l'acide benzoïque dans des mélanges d'eau et de nitrile est donc plus grande à cette température que dans l'eau ou le nitrile seuls. Si dans la fig. 15 on mène la droite Bm, le point d'intersection de cette droite avec le côté AN du triangle exprimera les rapports de quantité de l'eau et du nitrile, pour lesquels l'acide benzoïque atteint sa solubilité maxima.

Dans la troisième partie du présent travail, quand je traiterai de l'équilibre de l'eau, de l'alcool et du nitrile, je donnerai encore d'autres exemples de la même espèce.

Comparons encore une fois les figures 12, 13, 14 et 15. L'unique triangle de la fig. 12 s'est de nouveau, dans la fig. 13, partagé en trois. Ces trois triangles disparaissent de nouveau; deux coïncident avec un des côtés du triangle principale; le troisième se change en la droite Bg, dans l'intérieur de ce triangle principal (fig. 15). Dans un mémoire théorique ultérieur, je considérerai ces cas plus en détail.

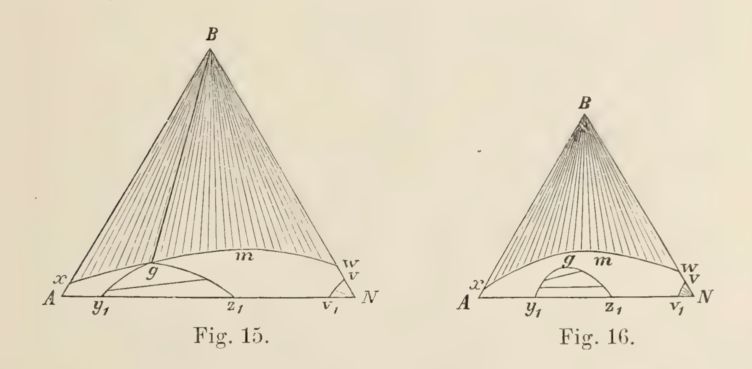


Fig. 15. Fig. 16.

La fig. 15 représent une forme de transition; en effet, quand la température s'élève, la courbe binodale se sépare complètement de la courbe $xgmw$, et nous obtenons la fig. 16. Il est maintenant impossible que de l'acide benzoïque existe en présence de deux couches liquides. M. KLOBBIE a cependant observé ce cas dans la courbe $r_1 r$ dans le système; eau, éther et acide malonique [1]). Mais nous voyons ici comment une pareille isotherme peut prendre naissance en combinaison avec

---

[1]) *Zeitschr. f. physik. Chem.*, Bd. 24, p. 615.

d'autres, et comment elle peut passer, par une forme de transition telle que la fig. 15, à une isotherme telle que la fig. 14 (d'autres formes de transition seront décrites ci-après).

La température s'élevant davantage, le courbe vv_1 disparaît; il n'y a donc plus de solutions en équilibre avec du nitrile solide. La courbe binodale y_1gz_1 se rapetisse également et disparaît finalement en un point du côté AN. Le domaine hétérogène dans lequel il y a stratification devient donc de plus en plus restreint aux hautes températures, jusqu'à ce que finalement il n'y ait plus deux couches qui soient possibles.

Cela arrive quand la température dépasse 55,5°; l'isotherme a alors la forme de la fig. 16, à condition que l'on néglige les courbes y_1gz_1 et vv_1, et l'on ne conserve plus que la courbe xmw. Cette courbe exprime les solutions qui peuvent être en équilibre avec de l'acide benzoïque solide. Ici aussi la solubilité maxima de ce dernier corps a été représentée dans la courbe par le point m.

Cependant ce point s'est dans la fig. 16 plus rapproché du côté AB du triangle que dans la fig. 15. Nous verrons qu'il s'en rapproche encore plus quand la température s'élève.

La position de la courbe xmw a éte déterminée vers 69° environ.

Point x	± 99,7 mol. A	± 0,3 mol. B	0 mol. N.
	92,35	2,08	5,56
	86,41	4,19	9,40
	80,22	6,74	13,04
	64,07	11,51	24,41
	47,61	12,66	39,73
Point w	0	± 7	± 93

Quand on chauffe encore davantage, les points x, m et w se déplacent de plus en plus vers le haut, les points x et w très graduellement, le point m très rapidement; et vers 87° l'isotherme acquiert une forme telle que celle représentée dans la fig. 17 par la courbe $x\,h\,m\,w$. La position de la courbe $x\,h\,m\,v$, qui exprime les solutions capables de faire équilibre à l'acide benzoïque solide, a été déterminée à 87°.

Point x	± 99,39 mol. A	± 0,61 mol. B	0 mol. N.
	97,13	1,66	1,21

Point *h*	± 93,6 mol. *A*	7,0 mol. *B*	± 2,4 mol. *N*.
	84,93	11,71	3,35
	72,70	20,57	6,73
	53,8	25,28	20,92
	30,41	22,61	40,67
Point *w*	0	± 12	± 88

L'isotherme de la fig. 17 représente de nouveau une forme de transition entre celle de la fig. 16 (dans laquelle seule la courbe *xmw* doit être considérée), et celle de la fig. 18. A la température de l'isotherme de la fig. 17 on voit notamment réapparaître le domaine hétérogène, dans lequel deux couches liquides prennent naissance. Cependant ce domaine n'est ici (pour ce qui concerne les portions stables) qu'un seul point, savoir le point *h*, qui correspond au point *h* de la fig. 11. Les deux couches liquides sont donc encore identiques, et leur composition est représentée par *h*.

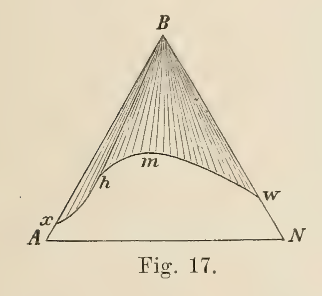


Fig. 17.

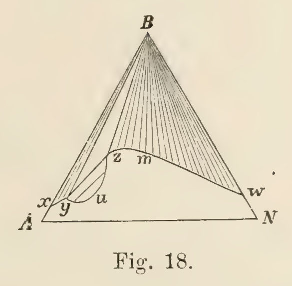


Fig. 18.

Quand la température s'élève, le triangle *Byz* de la fig. 14 se réduit, comme nous l'avons vu, à une droite, savoir *By* de la fig. 15. Maintenant c'est précisément l'inverse; la droite *Bh* de la fig. 17 se développe en un triangle, savoir *Byz*, dans la fig. 18, et il prend donc naissance un nouvel équilibre avec deux phases liquides et de l'acide benzoïque solide. Nous pouvons donc encore à présent avoir de l'acide benzoïque en équilibre avec deux couches, dont la composition est respectivement donnée par *y* et *z*. Les courbes *xy* et *zmw* expriment les solutions pouvant être en équilibre avec de l'acide benzoïque solide; la portion *zmw* a de nouveau un maximum en *m*; la courbe *yuz* est la courbe binodale. Les triangles *Byz* ont une position telle que le montre la fig. 18; cela résulte des dosages à 88° et 89° rapportés ci-dessus.

Quand la température s'élève encore davantage, le triangle *Byz* de la fig. 18 se rapproche de plus en plus du côté *BA* et finit, à la température de transformation de l'acide benzoïque dans l'eau, par coïncider avec ce côté et par disparaître. Cela signifie donc que la teneur en nitrile des deux solutions, qui peuvent être en équilibre avec de l'acide benzoïque solide, devient de plus en plus petite et finalement nulle, de telle sorte que les deux solutions ne renferment plus que de l'acide benzoïque et de l'eau. A cette température l'isotherme prend donc la forme de la fig. 19. La courbe *xy* de la fig. 18 a disparu, et la courbe *zmw* de cette figure se termine sur le côté *BA* de la fig. 19.

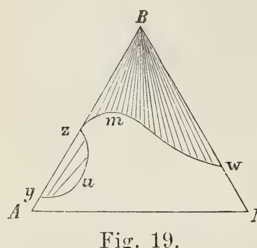


Fig. 19.

J'ai déterminé à cette température quelques points permettant de construire cette courbe.

Solutions en équilibre avec de l'acide benzoïque solide (courbe *zmw*).

Point *z*	± 72,5 mol. *A*	± 27,5 mol. *B*	0 mol. *N*.
	58,79	37,53	3,67
	48,24	40,61	11,15
	30,51	31,26	38,13
Point *w*	0	± 19,2	± 80,8

Les solutions conjuguées suivantes sont connues, appartenant à la courbe binodale:

Point *y*	98,8 mol. *A*	1,2 mol. *B*	0 mol. *N*.
	96,02	2,79	1,18
Point *z*	72,5	27,5	0
	84,13	13,78	2,09

A des températures plus élevées encore, la courbe binodale *yuz* se sépare de la courbe *zmw*; la courbe binodale se rapetisse de plus en plus, pour disparaître finalement; le domaine hétérogène, dans lequel il y a formation de couches, devient donc de plus en plus petit et finalement il ne peut plus y avoir en présence deux couches liquides.

De même, la courbe *zmw* se rapproche de plus en plus du point *B*; à la température de fusion de l'acide benzoïque, elle vient coïncider avec lui.

Les isothermes que nous venons de considérer permettent de se figurer aisément un solide, qui représente les équilibres dans l'espace. Il suffit en effet d'imaginer sur l'axe des températures les diverses isothermes des figs. 12 à 19, et entre ces isothermes toutes les transitions continues possibles. Mais la construction de ce solide offre quelque difficulté, et je m'en suis dispensé.

Je vais maintenant considérer encore quelques projections de ce solide; la fig. 11 est une projection sur le triangle *A B N*, perpendiculaire à l'axe des températures.

Les figures schématiques 20 et 21 sont également des projections, mais, comme je l'ai exposé ci-dessus (p. 25) des projections en perspective. La fig. 20 est la projection en perspective vue de l'axe *N T*, sur le plan *A B T* du solide; elle donne le nombre des molécules d'acide benzoïque que renferme une solution sur 100 molécules d'acide benzoïque et d'eau ensemble; on fait donc abstraction ici de la teneur en nitrile. La fig. 21 est la projection en perspective, vue de l'axe *B T*, sur le plan *A N T*; elle donne le nombre de molécules de nitrile que renferme chaque solution sur 100 mol. d'eau et de nitrile ensemble, la teneur en acide benzoïque étant négligée.

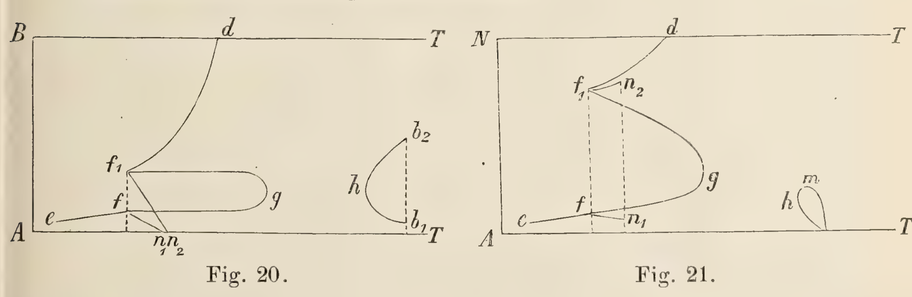


Fig. 20. Fig. 21.

On pourrait encore prendre la projection en perspective de ce solide, vu de l'axe *A T*, sur le plan *B N T*; je n'ai pas dessiné cette projection.

Partons de nouveau de l'équilibre $B + N + S_A$, qui prend naissance au-dessous de la température du point quintuple. Dans les deux figures 20 et 21, il est représenté par la courbe *e f*, qui part du point cryohydratique *e* et se termine au point quintuple *f*. Ce point quintuple est, dans chaque figure, représenté par les deux points *f* et f_1. L'équilibre $B + N + S_C$, qui se forme au-dessus de la température de ce point quintuple, est représenté dans les deux figures par la courbe f_1 *d*, qui se termine au point *d*, au point de fusion commun de l'acide ben-

zoïque et du nitrile. Dans les deux figures, ce point d sera situé sur un des axes, attendu que la solution ne renferme plus d'eau. Les deux courbes ef et $f_1 d$ doivent être considérées comme des projections en perspective des courbes ef et $f_1 d$, dont la fig. 11 est la projection.

Considérons à présent l'équilibre $N + S_A + S_C$, représenté dans la figure 11 par les courbes fn_1 et $f_1 n_2$. Dans les figs. 20 et 21 il est également représenté par les deux courbes fn_1 et $f_1\, n_2$. Prenons d'abord la fig. 20. Les deux courbes se terminent en un point unique sur l'axe AT, représenté respectivement par les deux lettres n_1 et n_2. Cela doit être ainsi, comme on s'en aperçoit sans peine quand on songe que l'équilibre $N + S_A + S_C$ se termine à la température de transformation du nitrile et de l'eau. Les deux couches S_A et S_C ne reçoivent plus que de l'eau et du nitrile, pas d'acide benzoïque; les deux points n_1 et n_2 doivent donc être situés sur l'axe AT. Il en est autrement dans la fig. 21; comme les deux couches S_A et S_C renferment à la température de transformation de l'eau et du nitrile, les points correspondants doivent être situés tous deux dans l'intérieur de la figure, et c'est ce qui a été en effet dessiné. Considérons à présent l'équilibre $B + S_A + S_C$, représenté dans la fig. 11 comme dans les figs. 20 et 21 par les courbes fg et $f_1 g$. On déduit de la fig. 20 que la teneur en acide benzoïque des deux couches devient de plus en plus la même à partir des points f et f_1, pour être devenue complètement identique au point g; on déduit de la fig. 21 qu'il en est de même pour la teneur en nitrile. Au-dessus de cette température, l'équilibre $B + S_A + S_C$ a disparu, mais nous avons vu plus haut qu'il réapparaît quand la température s'élève davantage; dans les figs 11, 20 et 21 il est representé par les courbes $b_1\, h$ et $b_2\, h$. Considérons d'abord la teneur en acide benzoïque des deux couches, c'est-à-dire la fig. 20. En h les deux couches sont identiques; aux températures plus élevées toutefois la figure montre que l'acide benzoïque diminue dans la couche S_A (courbe hb_1), augmente au contraire dans la couche S_C (courbe hb_2). Les deux courbes se terminent aux points b_1 et b_2, qui expriment la teneur en acide benzoïque dans les deux couches capables d'être en équilibre, dans le système eau-acide benzoïque, avec ce dernier corps à l'état solide.

La fig. 21 exprime la teneur en nitrile des deux couches; nous obtenons les deux courbes hb_1 et hmb_2. En h les deux couches ont la même teneur en nitrile, puisqu'elles y sont identiques; aux températures plus élevées, la teneur en nitrile diminue constamment dans la couche S_A

(courbe hb_1); il en est autrement dans la couche S_C représentée par la courbe $h m b_2$. D'abord, comme le montre la figure, la teneur en nitrile augmente, atteint en m son maximum, pour diminuer de nouveau ensuite. Il est aisé de voir que les deux points b_1 et b_2 de la fig. 21 doivent être situés sur l'axe AT; car à la température à laquelle disparaît l'équilibre $B + S_A + S_C$ ces deux couches ne reçoivent plus que de l'eau et de l'acide benzoïque, et plus de nitrile.

Les considérations précédentes permettront sans le moindre doute au lecteur de se figurer un solide qui exprime les équilibres obtenus. La fig. 11 est une projection sur le triangle ANB; les figs. 20 et 21 sont des projections en perspective, tandis que les autres figures 12—21, savoir les isothermes, sont des courbes d'intersection avec les plans perpendiculaires à l'axe des températures.

C. Equilibres dans le système: eau, alcool et nitrile succinique.

Dans les équilibres entre trois constituants il y a, comme nous l'avons vu ci-dessus, de nombreux cas possibles quand il s'y forme deux couches liquides.

Bornons-nous provisoirement au cas où des trois constituants A, B et C, les deux derniers, savoir B et C, forment des solutions homogènes, c'est-à-dire aux cas où il n'y a pas séparation en deux couches liquides. Admettons ensuite que dans les systèmes de A et B et dans ceux de A et C il puisse y avoir séparation en couches. Même quand divers systèmes de trois constituants satisfont aux hypothèses précédentes, les phénomènes qui s'observent dans les divers systèmes peuvent être cependant tout différents. Dans chaque système de deux constituants en effet, il ne peut y avoir stratification que dans des limites de température determinées, savoir entre la température de transformation et la température critique de mélange; toutes les températures intermédiaires seront dans la suite nommées températures de séparation. C'est ainsi, comme on sait d'ailleurs, que les températures de séparation du système d'eau et d'acide benzoïque sont comprises entre 96° et 115,5°, celles du système eau et nitrile succinique entre 18,5 et 55,5°, et, comme on le verra plus loin, celles du système alcool et nitrile succinique entre 13° et 31°.

Or on peut considérer deux cas relativement aux températures de

séparation des systèmes $A—B$ et $A—C$. En effet, ces températures peuvent être complètement différentes pour les deux systèmes, comme cela arrive par exemple pour le système eau — acide benzoïque — nitrile succinique, dont j'ai parlé ci-dessus. Les températures de séparation du système eau-acide benzoïque sont intermédiaires entre 96° et 115,5°, celles du système eau-nitrile succinique entre 18,5° et 55,5°. Aux tempé ratures auxquelles les deux couches se séparent dans le dernier système, les solutions du premier sont encore homogènes, et inversément aux autres températures.

Mais un autre cas est encore possible, celui où les températures de séparation des deux systèmes $A—B$ et $A—C$ coïncident en partie. Cela arrive dans le système eau — alcool — nitrile succinique (que dans la suite je nommerai comme ci-dessus simplement nitrile). L'eau et l'alcool ne forment que des solutions homogènes; dans les systèmes eau-nitrile et alcool-nitrile il y a stratification; les températures de séparation du premier système sont situées entre 18,5° et 55,5°, celles du second entre 13° et 31°.

Il y a donc dans ce cas des températures, auxquelles dans les deux systèmes s'opère la séparation en couches; représentons de nouveau les trois constituants par les sommets A (eau), Al (alcool) et N (nitrile) d'un triangle équilatéral. Nous pourrons en général nous représenter qu'il prenne naissance une des figures 22 ou 23. On observe en effet à cette température une séparation en couches dans les deux systèmes eau-nitrile et alcool-nitrile. Les points a et b sur la côté AN (figs. 22 et 23) expriment les deux solutions du système eau-nitrile, qui sont en équilibre entre elles; les points a_1 et b_1 sur la côté $Al\,N$ les solutions du système alcool-nitrile. Quelle forme l'isotherme aura-t-elle en général à présent? On peut se représenter les deux cas des figs. 22 et 23; dans

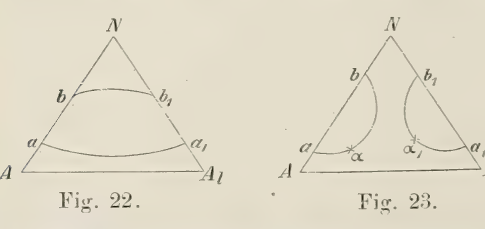


Fig. 22. Fig. 23.

la fig. 22 la courbe binodale est constituée par les deux branches aa_1 et bb_1; à chaque point de la branche aa_1 doit correspondre un point conjugué sur le branche bb_1; pour chaque solution de la branche aa_1 il y donc une solution de la branche bb_1 qui peut lui faire équilibre. Cependant dans la fig. 23 il y a deux courbes binodales, savoir $a\alpha b$ et $a_1\alpha_1 b_1$,

dans lesquelles α et α_1 sont les deux points de plissement. Chaque solution de la portion $a\,\alpha$ peut être en équilibre avec une autre de la portion αb; de même pour les portions $a\alpha_1$ et $b_1\alpha_1$.

Il est aisé de voir que dans les deux figures les phénomènes sont complètement différents. Dans la fig. 22 le domaine de la séparation en couches ($a\,b\,b_1\,a_1$) s'étend d'un côté à l'autre du triangle; dans la fig. 23 il y deux domaines pareils tout à fait distincts, entre lesquels s'étend encore une portion du domaine homogène.

Il y a encore d'autres phénomènes par rapport auxquels les isothermes des figs. 22 et 23 sont complètement différents. Dans la fig. 22 chaque droite, joignant un point de la droite AAl au point N coupera la courbe binodale; dans la fig. 23 cela ne sera pas toujours le cas. Il résulte de ceci que dans le premier cas chaque solution d'eau et d'alcool se séparera en deux couches par l'addition du constituant N, tandis que dans le deuxième cas il y a certains rapports de quantité entre l'eau et l'alcool pour lesquels cela n'est pas possible.

Dans le cas de la fig. 22, le pli du plan ζ s'étend donc jusqu'aux deux plans limitants; dans le deuxième cas il y a deux plis complètement séparés. Par conséquent, quand les températures de séparation de deux systèmes coïncident en partie, les équilibres qui prennent naissance peuvent encore être très différents; dans cette troisième partie de mon travail, je considérerai le système eau, alcool et nitrile, avec des isothermes telles que celles de la fig. 23.

1. *Equilibres avec trois constituants.*

Les systèmes de trois constituants sont édifiés aux dépens de trois systèmes de deux constituants chacun, savoir: eau-alcool; eau-nitrile et alcool-nitrile. Les équilibres entre l'eau et le nitrile ont déjà fait l'objet de nombreux développements; je parlerai plus loin du système alcool-nitrile, et me contenterai d'observer ici qu'il est complètement analogue au système eau-nitrile, sauf que les températures de transformation et de mélange critique sont différentes dans les deux cas. Dans le système eau-alcool ne prennent naissance que des solutions homogènes; au-dessous de 0° il vient encore s'y ajouter de la glace; mais je reviendrai là-dessus plus tard. La plupart des dosages ont été faits de la manière suivante. Des mélanges de quantités pesées d'eau et d'alcool furent introduits dans divers petits tubes, que je scellai ensuite à la lampe.

Dans des tubes plus volumineux furent introduites des quantités pesées de nitrile, et un des petits tubes; puis le grand tube fut scellé et le petit brisé. J'avais donc dans le grand tube une quantité connue de chacun des trois constituants; mais dans les divers tubes la proportion d'eau et d'alcool était cependant la même. Je chauffai ensuite le tube au bain-marie jusqu'à ce que le nitrile solide eût disparu, ou jusqu'à ce que la solution, qui s'était partagée en deux couches, fut devenue homogène. Dans ce dernier cas j'avais à une température déterminée, une solution de composition connue, susceptible d'être en équilibre avec une autre solution, de composition encore inconnue. Quelques dosages furent opérés autrement, savoir par analyse de la solution: j'y reviens dans la suite.

Considérons d'abord la fig. 24. L'équilibre entre l'eau et le nitrile seuls est représenté par les courbes *ab*, *cs*, *bd* et *cd*. Les points *b* et *c*

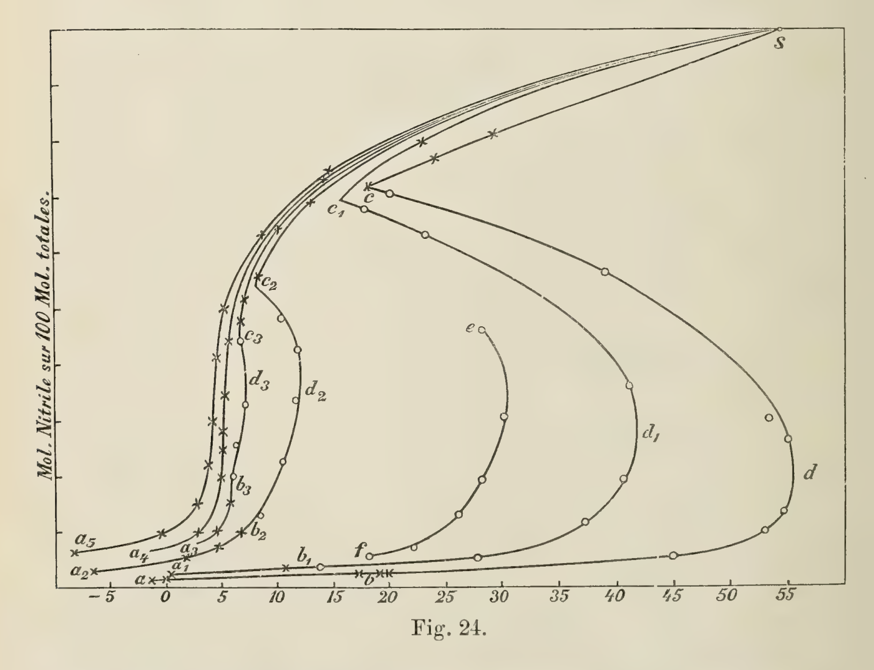


Fig. 24.

expriment les solutions qui prennent naissance à la température de transformation; la courbe *ab* les compositions des solutions capables d'être en équilibre, au-dessous de la température de transformation, avec du nitrile solide; la courbe *cs* celles qui peuvent être en équilibre

avec du nitrile solide au-dessus de cette température. Le système $S + S'$, c'est-à-dire l'équilibre entre les deux couches liquides, réclame deux courbes, savoir *cd* et *bd*. Le point *d*, correspondant à 55,5° environ, donne la composition de la solution critique, c'est-à-dire la solution résultant des deux couches devenues identiques. Je donne dans le tableau suivant les compositions des solutions en molécules de nitrile sur 100 mol. d'eau et de nitrile réunis.

Courbe *a b*.	
— 1,2°	1,29
0	1,36
17	2,3
18,5	± 2,5

Courbe *c s*	
18,5	± 72
24	76,6
29—30	81,2
± 54,5	100

Courbe *b d c*.	
18,5°	± 2,5
20	2,7
45	5,97
53,5	10,04
55	13,2
55	27,6
53,5	30,7
39	56,4
20	70,7
18,5	± 72

Dans le tableau suivant j'exprime la solubilité du nitrile dans 13,58 % d'alcool. Avec de l'alcool de cette concentration l'addition de quantités suffisantes de nitrile, de même que dans l'eau seule, provoque la séparation en couches. Les solutions, qui peuvent être en équilibre avec du nitrile solide, s'expriment de nouveau par deux branches complètement séparées, l'une représentée dans la fig. 24 par $a_1\,b_1$, l'autre par $c_1\,s$. Cette dernière branche doit naturellement se terminer en *s*, au point de fusion du nitrile pur. Tandis que les points *b* et *c* (dans l'équilibre du nitrile et d'eau seuls) sont situés à la même température, il n'en est pas ainsi des points b_1 et c_1; il faut en effet que le point b_1 soit situé à une température inférieure à celle de c_1. J'y reviendrai encore ci-dessous.

La courbe $b_1\,d_1\,c_1$ exprime la composition des solutions qui peuvent être en équilibre avec d'autres. La température la plus élevée, à laquelle dans 13,58 % d'alcool il puisse encore y avoir stratification, est représentée par d_1, et est d'environ 41,5°. La solution renferme donc sur 100 mol. totales environ 28 molécules de nitrile; quand elle renferme plus ou moins de nitrile, elle deviendra déjà homogène à une plus basse température. Comme au-dessus de 41,5° il ne peut y avoir séparation

en deux couches, la température de mélange dans 13,58 % d'alcool est donc de 41,5°, tandis que dans l'eau seule elle est de 55,5°. Le point d exprime une température critique de la solution, puisqu'en ce point deux couches deviennent identiques; mais il n'en est pas ainsi du point d_1. Il est vrai que ce dernier point exprime la température la plus élevée à laquelle deux solutions puissent être encore en équilibre entre elles; mais en ce point il n'y a pas deux phases liquides qui deviennent identiques. Cela arrivera en un point situé dans le voisinage de d_1 sur la branche $b_1\ d_1$. Je reviendrai encore tout à l'heure sur ces faits. La courbe $a_1 b_1 d_1 c_1 s$ a été construite au moyen du tableau suivant.

	Composition des solutions de		
T	Mol. A	Mol. Al	Mol. N
	Courbe $a_1\ b_1$		
1,5°	92,9	5,7	1,4
10,4	92,2	5,6	2,1
	Courbe $c_1\ s_1$		
22,8	19,5	1,2	79,2
54,5	0	0	100
	Courbe $b_1\ d_1\ c_1$		
14,4	91,6	5,6	2,7
27,9	89,5	5,5	4,9
37,6	83,5	5,1	11,3
40,5	75,5	4,6	19,7
41,0	60,2	3,6	36,1
35,9	48,9	2,9	48,1
23,5	35,5	2,1	62,3
18,0	30,4	1,8	67,7

Dans l'alcool de 26 % on obtient aussi par l'addition de nitrile, ou bien des solutions qui peuvent être en équilibre avec du nitrile solide, ou bien deux couches liquides. Je n'ai déterminé que les températures auxquelles les solutions deviennent homogènes, c'est-à-dire auxquelles les deux couches disparaissent. Cela est exprimé dans la fig. 24 par la courbe fe, qui n'a pas été prolongée davantage. On s'aperçoit aisément que la courbe fe peut être comparée à la courbe $b_1\ d_1\ c_1$, mais seule-

ment à une portion de cette courbe, puisque les points terminaux n'ont pas été déterminés. La position de la courbe *fe* se déduit des dosages suivants:

	T	Mol. A	Mol. Al	Mol N
Point f	18,1	82,8	11,4	5,7
	22,0	81,1	11,2	7,6
	26,2	76,0	10,5	13,4
	28,2	70,8	9,7	19,5
	30,3	61,0	8,4	30,5
Point e.	28,2	47,4	6,5	46,0.

De la courbe *fe* il résulte que la plus haute température à laquelle dans 26 % d'alcool additionné de nitrile il puisse y avoir encore séparation en deux couches, est d'environ 30,5°.

Considérons à présent les courbes $a_2\,b_2$, $b_2\,d_2\,c_2$ et $c_2\,s$ de la fig. 24, qui exprime les équilibres dans 47,17 % d'alcool. Les courbes $a_2\,b_2$, $b_2\,d_2\,c_2$ et $c_2\,s$ sont comparables aux courbes $a_1\,b_1$, $b_1\,d_1\,c_1$ et $c_1\,s$, sauf que ces dernières expriment les équilibres dans 13,58 % d'alcool, les premières les équilibres dans 47,17 % d'alcool. La position des courbes se déduit du tableau suivant.

Composition des solutions de

T	Mol. A	Mol. Al	Mol. N
	Courbe $a_2\,b_2$		
— 6,3°	72,0	25,1	2,8
1,8	70,2	24,5	5,2
4,7	68,7	24,0	7,2
6,5	66,5	23,2	10,2
	Courbe $c_2\,s$.		
8,4	32,6	11,4	55,9
13,2	22,7	7,9	69,2
54,5	0	0	100
	Courbe $b_2\,d_2\,c_2$		
8,2	64,0	22,4	13,5
10,2	57,4	20,0	22,5

Courbe $b_2\, d_2\, c_2$

11,6	48,5	16,9	37,4
11,6	42,4	14,8	42,7
10,4	38,1	13,3	48,5

Les équilibres dans 52,2 % d'alcool s'expriment par la courbe $a_3\, b_3\, d_3\, c_3\, s$; $a_3\, b_3$ et $c_3\, s$ expriment les solutions en équilibre avec du nitrile solide; la courbe $b_3\, d_3\, c_3$ les solutions qui peuvent être en équilibre avec une autre solution. Le tableau suivant donne les compositions de ces solutions.

Composition des solutions de

T	Mol. A	Mol. Al	Mol. N
	Courbe $a_3\ b_3$		
4,7°	62,8	26,9	10,2
5,7	59,7	25,0	15,2
	Courbe $c_3\ s$.		
6,9	36,7	15,7	47,5
7,2	34,2	14,7	51,0
10,4	25,1	10,7	64,1
54,5	0	0	100
	Courbe $b_3\ d_3\ c_3$		
5,9	56,0	24,0	20,0
6,5	51,8	22,2	25,9
7,3	46,7	20,0	33,2
6,7	38,8	16,6	44,5

Dans 56,1 % d'alcool les phénomènes qui prennent naissance sont cependant tout différents. L'addition de nitrile ne peut plus y faire apparaître deux couches; on ne voit plus autre chose que l'équilibre entre la solution et le nitrile solide. Cet équilibre est exprimé par la courbe $a_4\, s$; la portion $b\, d\, c$ de chaque courbe précédente a disparu, et les deux courbes ab et cs se sont transformées l'une dans l'autre. Le tableau suivant donne la composition des solutions de la courbe $a_4 s$.

Composition des solutions de la courbe $a_4 s$.

T	Mol. A	Mol. $Al.$	Mol. $N.$
3,0°	60,4	30,2	9,3
5,0°	53,6	26,8	19,6
5,2	50,2	25,1	24,6
5,2	47,4	23,7	28,8
5,4	43,7	21,8	34,4
5,7	37,1	18,5	44,3
14,8	18,3	9,1	72,5
54,5	0	0	100

Dans 71,4 % d'alcool on observe les mêmes phénomènes que dans 56,1 %, savoir plus de stratification, et simple équilibre entre la solution et la phase solide. Cet équilibre est représenté dans la fig. 24 par la courbe $a_5 s$; le tableau suivant donne la composition des solutions.

Composition des solutions de la courbe $a_5 s$.

T	Mol. A	Mol. $Al.$	Mol. $N.$
— 8,3	47,6	46,5	5,8
— 0,1	45,9	44,7	9,2
3,0	43,3	42,3	14,4
3,9	39,8	38,9	21,2
4,3	35,1	34,3	30,5
4,6	29,8	29,0	41,1
5,3	25,3	24,7	49,9
5,9	22,8	22,3	54,8
8,0	19,0	18,6	62,3
14,9	13,0	12,7	74,2
22,9	8,7	8,5	82,7
54,5	0	0	100

Considérons encore une fois les diverses courbes de la fig. 24. Tandis que dans l'eau la température critique de mélange du nitrile est de 55,5°, elle s'abaisse continuellement par l'addition d'alcool; la courbe *bcd*, qui n'est valable que pour l'eau et le nitrile seuls, devient de plus en plus petite à mesure qu'on ajoute de l'alcool; les points *b* et *c* se rapprochent de plus en plus; le domaine hétérogène, dans lequel il y a stratification, se limite aux basses températures, se rapetisse et a déjà disparu vers 56,1 % d'alcool. L'addition ultérieure d'alcool, jusqu'à une teneur

de 71,4 %, n'est plus accompagnée de stratification; on n'obtient plus que des solutions en équilibre avec du nitrile et plus de solutions qui se séparent en deux couches liquides.

Quand on ajoute encore plus d'alcool, le domaine hétérogène réapparaît; deux couches liquides redeviennent possibles l'une à côté de l'autre, et plus l'alcool devient concentré, plus le domaine hétérogène s'accroît, plus il se développe vers les hautes températures.

C'est ce qu'on reconnaît aisément à l'inspection de la fig. 25. La

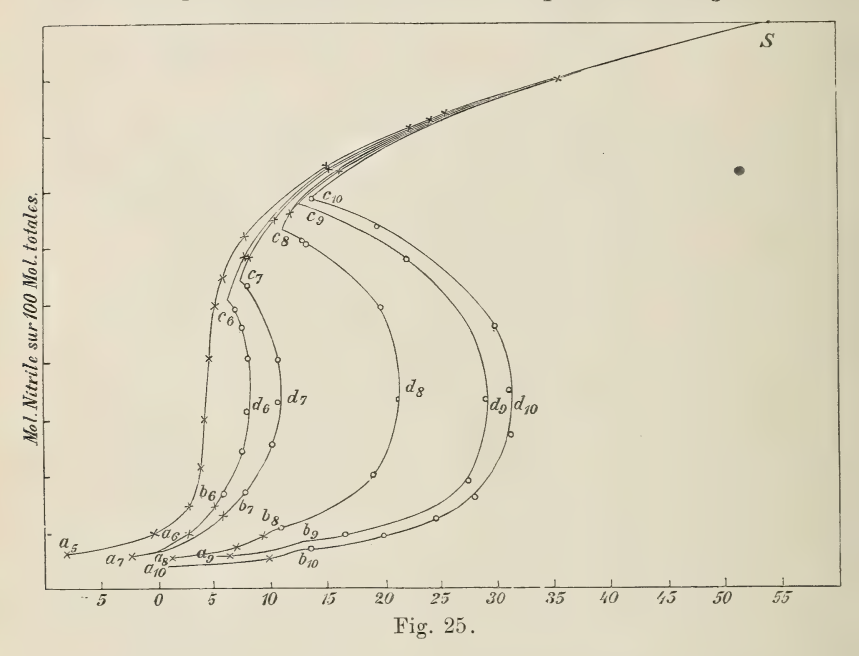


Fig. 25.

courbe $a_5 s$ est la même que dans la fig. 24; elle exprime donc la solubilité du nitrile dans 71,4 % d'alcool. Dans la courbe $a_6\ b_6\ d_6\ c_6\ s$ réapparaît la portion $b_6\ d_6\ c_6$, qui toutefois ne s'étend pas bien loin. Cette courbe exprime les équilibres dans 83,65 % d'alcool; le tableau suivant donne les compositions des solutions.

Composition des solutions de

T	Mol. A	Mol. Al	Mol. N
	Courbe $a_6\ b_6$		
2,7°	30,2	60,4	9,4
5,2	28,9	57,9	14,1

Courbe c_6 s

7,8°	13,9	27,9	58,1
15,2	8,6	17,2	74,2
54,5	0	0	100

Courbe b_6 d_6 c_6

6,2	27,7	54,4	16,8
7,6	25,3	50,7	23,9
8,1	22,7	45,5	31,7
8,0	19,7	39,5	40,7
7,5	18,0	36,1	45,8
6,9	16,9	33,8	49,2

Dans une solution à 85,88 % d'alcool les mêmes équilibres reviennent; ils sont représentés dans la fig. 25 par la courbe a_7 b_7 d_7 c_7 s; et l'on voit que la portion b_7 d_7 c_7 s'est de nouveau développée. La position de cette courbe nous est donnée par le tableau suivant.

Composition des solutions de

T	Mol. A	Mol. Al	Mol. N
	Courbe a_7 b_7		
— 2,3°	27,7	65,9	6,3
6,3	25,6	61,0	13,3
	Courbe c_7 s		
7,9	12,3	29,3	58,3
10,3	9,9	23,7	66,2
22,0	5,3	12,7	81,9
35,2	2,9	6,9	90,1
54,5	0	0	100
	Courbe b_7 d_7 c_7		
7,9°	24,4	58,1	17,4
9,9	22,1	52,7	25,1
10,5	19,6	46,6	33,7
10,6	17,7	42,1	40,1
7,7	13,8	39,2	53,2

Le tableau suivant nous donne les équilibres qui s'observent dans 93,35 % d'alcool. Ils sont représentés dans la fig. 25 par la courbe $a_8\ b_8\ d_8\ c_8\ s$.

Composition des solutions de

T	Mol. A	Mol. Al	Mol. N
	Courbe $a_8\ b_8$		
1,4°	14,5	80,1	5,4
7,0	14,2	78,3	7,4
9,3	14,0	76,8	9,2
	Courbe $c_8\ s$		
11,7°	5,0	27,8	67,1
16,1	3,8	21,2	74,9
54,5	0	0	100,0
	Courbe $b_8\ d_8\ c_8$		
10,7°	13,8	75,7	10,5
19,4	12,3	67,7	20,0
21,1	10,2	56,1	33,6
19,5	7,7	42,5	49,7
13,2	6,0	33,2	60,8
12,8	5,9	32,5	61,5

Pour obtenir les équilibres de nitrile et d'alcool absolu, je déshydratai l'alcool de la manière ordinaire par l'ébullition prolongée en présence de CaO. Les résultats sont représentés dans la fig. 25 par la courbe $a_9\ b_9\ d_9\ c_9\ s$; le tableau suivant donne les compositions des solutions. L'alcool ainsi obtenu, qui servit aux dosages, ne bleuissait plus le sulfate de cuivre; une autre portion du même alcool fut encore bouillie pendant quelques heures avec de la chaux vive, et cet alcool servit à une nouvelle détermination des équilibres. J'obtins la courbe $a_{10}\ b_{10}\ d_{10}\ c_{10}\ s$ (voir aussi la portion droite du tableau suivant); de sorte que l'alcool employé aux déterminations de la courbe $a_9\ b_9\ d_9\ c_9\ s$ fut reconnu renfermer encore un peu d'eau [1])

[1]) De petites quantités de corps étrangers ont en général une influence très considérable sur la température critique de mélange de deux solutions. C'est

Mol. N sur 100 mol. totales.

Courbe $a_9\ b_9$	6,5°	5,6	Courbe $a_{10}\ b_{10}$	10°	5,9
„ $c_9\ s$	16	76,0	„ $c_{10}\ s$	25,6	84,4
	54,5	100		54,5	100
„ $b_9\ d_9\ c_9$	16,8	9,8	„ $b_{10}\ d_{10}\ c_{10}$	13,5	7,6
	27,7	19,6		20,0	9,9
	28,6	32,9		24,6	12,5
	21,8	58,9		28,2	16,0
				31,2	28,0
				30,8	35,5
				29,8	46,5
				19,3	63,3
				13,4	69,4

On déduit des figs. 24 et 25 que la température de transition de l'eau et du nitrile est abaissée par l'addition d'alcool, la température de transformation d'alcool et de nitrile abaissée par l'addition d'eau. La proportion relative d'eau et d'alcool détermine si l'addition de nitrile peut provoquer la séparation en couches. Celle-ci ne peut prendre naissance que dans les mélanges eau-alcool, qui renferment moins de 56,1 % ou plus de 71,4 %. Des mélanges dont la teneur en alcool est comprise entre 56,1 et 71,4 % ne se séparent plus en deux couches liquides par l'addition de nitrile.

Considérons à présent d'un peu plus près les courbes des figs. 24 et 25, et commençons par la courbe *a b d c s* de la fig. 24. Les points *b* et *c*, situés l'un et l'autre vers 18,5°, expriment les compositions des deux solutions qui peuvent être en équilibre avec du nitrile solide; la courbe *b d c*, formée des deux branches *bd* et *cd*, exprime la composition des solutions, qui peuvent être en équilibre entre elles. Prenons p. ex. la température de 30°. On aura respectivement sur *bd* et *cd*, à cette température, un seul point. Les deux solutions, qui sont exprimées par ces deux points, peuvent être à 30° en équilibre entre elles. Les mêmes remarques s'appliquent à la courbe $b_{10}\ d_{10}\ c_{10}$, qui exprime l'équilibre

---

ainsi, comme je le ferai voir dans un travail ultérieur que la température critique de mélange de l'eau et du phénol, qui est d'environ 67°, est fortement déprimée par un peu d'alcool, tandis que l'addition de moins de 17% de $NaCl$ l'élève d'environ 11°.

pour l'alcool et le nitrile seuls. Mais il n'en est plus ainsi pour les autres courbes. Considérons p. ex. la courbe $a_2 b_2 d_2 c_2 s$, qui exprime les équilibres dans une solution à 47,17 %. Supposons d'abord une très basse température, telle que nous n'ayons que du nitrile solide en équilibre avec une solution de la courbe $a_2 b_2$. Cette solution a naturellement, si nous ne considérons que la teneur en eau et en alcool, une teneur de 47,17 % en alcool. En il en est de même des solutions de la courbe $c_2 s$. Tandis donc que sur les courbes $a_2 b_2$ et $c_2 s$ les rapports de composition d'eau et d'alcool restent les mêmes, il n'en est plus ainsi quand la solution se sépare en deux couches, puisque l'on doit attendre que l'eau et l'alcool se distribueront dans les deux couches d'une manière tout à fait inégale. Il en est en effet ainsi, comme je l'ai montré par l'analyse des deux couches. J'y reviendrai encore plus tard. Quand on part donc de 47,17 % d'alcool, et qu'on obtient deux couches en équilibre entre elles, la teneur en alcool sera dans l'une des couches inférieures, dans l'autre supérieure à 47,17 %. Considérons à présent une température déterminée, p. ex. 10°. Nous avons sur $b_2 d_2$ et aussi sur $c_2 d_2$ un point correspondant à cette température; mais comme à chacune de ces solutions correspond une teneur en alcool de 47,17 %, elles ne peuvent en général être en équilibre entre elles. Les courbes bd et cd expriment donc des solutions qui peuvent être en équilibre entre elles, mais il n'en est plus ainsi des courbes $b_2 d_2$ et $c_2 d_2$. Les mêmes observations s'appliquent aussi aux autres courbes.

Considérons à présent les points b_2 et c_2. Les points b et c sont situés à la même température; mais il n'en est pas ainsi des points b_2 et c_2. Supposons en effet une solution de la courbe $a_2 b_2$ en équilibre avec du nitrile solide, et chauffons jusqu'à ce qu'il se forme une nouvelle couche liquide, que nous nommerons S_n, attendu qu'elle renferme plus de nitrile que la première; cette première couche sera simplement désignée par S.

Dans l'équilibre $N + S$ l'alcool (si nous ne considérons que l'alcool et l'eau) a une concentration de 47,17 %. En chauffant nous verrons se former l'équilibre $N + S + S_N$; et l'alcool et l'eau se distribueront sur les deux couches d'une manière déterminée, telle que la teneur en alcool est dans l'une des couches supérieure, dans l'autre inférieure à 47,17 %.

L'équilibre $N + S + S_N$, quand nous y ajoutons encore la phase vapeur, se compose de quatre phases, et comme il est formé de trois

constituants, il est encore sous la dépendance de la température. Cela revient à dire que quand cet équilibre disparaît la température ne reste pas constante, mais s'élève. Quand on a donc l'équilibre $N + S$, dans lequel S a la composition représentée par le point b_2, cet équilibre passe à plus haute température à l'équilibre $N + S + S_N$, et peut ultérieurement se transformer en $N + S_N$, dans lequel S_N a la composition indiquée par le point c_2. Les deux points b_2 et c_2 ne sont donc pas situés à la même température, mais à des températures différentes; et, comme le montrent les figs. 24 et 25, chaque point c_x est situé, à une température supérieure à b_x, en dehors de c et b; et de même en dehors de c_{10} et b_{10}, qui appartiennent à la même température.

Considérons encore les divers points b_x et c_x de la fig. 24. Chacun de ces points exprime à une température déterminée une solution de l'équilibre $N + S + S_N$; les points b_x expriment les solutions S et les points c_x les solutions S_N. Nous ne connaissons pas exactement la composition de ces solutions; je ne les ai déduites que par interpolation de la fig. 24. J'ai toutefois analysé à 10° les deux solutions du système $N + S + S_N$. Je donne dans le tableau suivant la composition des solutions de l'équilibre $N + S + S_N$.

	Courbe S				Courbe S_n			
T	Point	Mol. A	Mol. Al	Mol. N	Point	Mol. A	Mol. Al	Mol. N
18,5°	b	97,5	0	2,5	c	28	0	72
16		—	—	—	c_1	29,4	1,6	69
14	b_1	91,8	5,6	2,6		—	—	—
10		84,3	11,8	3,8		34,4	8,7	56,8
8,3		—	—	—	c_2	33,4	11,6	55
7	b_2	65,2	22,8	12		—	—	—
6,5		—	—	—	c_3	27,7	16,3	46
5,8	b_3	56,6	24,4	19		—	—	—
± 5,5		± 47	± 23	± 30		± 47	± 23	± 30

Imaginons que dans la fig. 24 nous ayons mené par les points $cc_1c_2c_3$ et les points $bb_1b_2b_3$ une courbe; nous verrons que les deux branchesde cette courbe se confondent vers 5,5° et pour une teneur en nitrile d'environ 30 mol. Mais on peut encore représenter la teneur en eau ou en alcool des solutions du système $N + S + S_N$ par une courbe. C'est ce qui a été fait dans la fig. 26 pour la teneur en alcool, que l'on peut déduire du

tableau précédent. Nous obtenons ainsi la courbe 1 de la fig. 26; cette courbe se compose de nouveau de deux branches, dont l'une représente la teneur en alcool des solutions S_N, l'autre la teneur en alcool des solutions S. Les deux branches se fusionnent vers 5,4° pour une teneur en alcool d'environ 23 molécules. On déduit de la courbe I de la fig. 26 que les solutions S_N, qui renferment le plus de nitrile, sont moins riches en alcool que les solutions S, tout étant rapporté à 100 molécules.

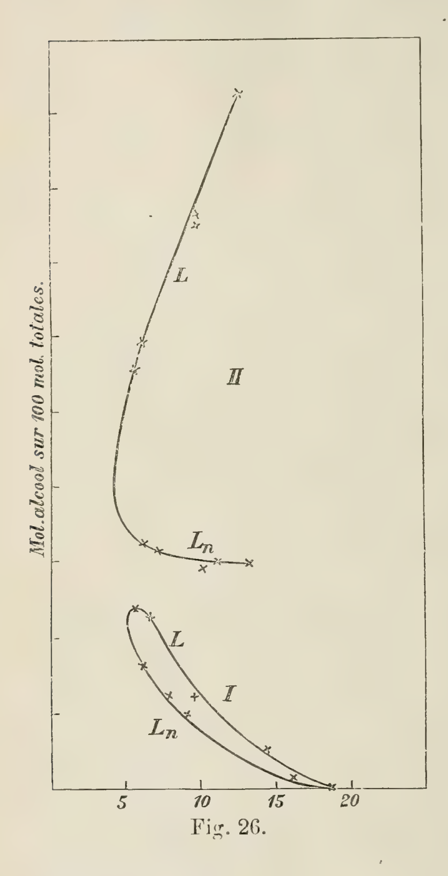


Fig. 26.

Soient à présent les divers points b_x et cx de la fig. 25. Le tableau suivant donne les températures et les compositions des solutions correspondant à ces points, qui expriment de nouveau les solutions d'un système $N + S + S_N$. Ici encore j'ai analysé à 10° les deux solutions du système $N + S + S_N$.

Imaginons de nouveau menée dans le fig. 25, par les points $c_{10} c_8 c_7 c_5$ et par $b_{10} b_8 b_7 b_6$; on verra que les deux branches, à 4,5° enviren et une teneur en nitrile d'environ 30 molécules, se fusionnent.

	Courbe S				Courbe S_n			
T	Point	Mol. A	Mol. Al	Mol. N	Point	Mol. A	Mol. Al	Mol. N
13°	b_{10}	0	93	7	c_{10}	0	30	70
11		—	—	—	c_8	5,5	30,5	64
10	b_8	13.9	76,1	10		—	—	—
10		14,7	74,9	10,2		9,6	29,7	60,5
7,5		—	—	—	c_7	13,3	31,7	55

	Courbe S				Courbe S_n			
T	Point	Mol. A	Mol. Al	Mol. N	Point	Mol. A	Mol. Al	Mol. N
6,5	b_7	25,2	59,8	15	c_6	16,4	32,6	51
6	b_6	26,1	55,9	16		—	—	—
± 4,5		± 30	± 40	± 30		± 30	± 40	± 30

Dans la fig. 26 a de nouveau été représentée la teneur en alcool des couches S et S_n; le tableau précédent permet d'obtenir la courbe II, qui est formée de nouveau de deux branches, se confondant vers 4,5° pour une teneur en alcool d'environ 40 molécules.

Nous obtenons une idée bien plus complète des phénomènes et de la manière dont ils s'enchaînent par une représentation dans l'espace, que l'on peut construire au moyen des figs. 24 et 25; cela nous donne la fig. 27. Les sommets A, Al et N du triangle expriment les trois constituants eau, alcool et le nitrile; perpendiculairement au plan de ce triangle s'élève l'axe des températures T.

Dans le plan $N\,Al\,T$ est exprimé l'équilibre entre l'alcool et le nitrile seulement; c'est-à-dire qu'on y trouve les courbes $a_{10}\,b_{10}$, $b_{10}\,d_{10}$ c_{10} et $c_{10}\,S$ de la fig. 25.

Le plan $A\,N\,T$ renferme l'équilibre entre l'eau et le nitrile seulement, c'est-à-dire les courbes ab, bdc et cs de la fig. 24. Je me suis toutefois contenté de construire les courbes ab et cS. Pour pouvoir dessiner les autres courbes des figs. 24 et 25, on se figurera dans le triangle $N\,A\,Al$ une droite passant par N. Chaque point de cette droite exprime une solution, et il est facile de voir que dans chacune de ces solutions les rapports de proportion d'eau et d'alcool sont les mêmes. Pour que l'on puisse dessiner à présent les courbes $a_8\,b_8\,d_8\,c_8\,s$ de la fig. 24, p. ex., il faudra songer que dans toutes ces solutions les proportions relatives d'eau et d'alcool sont les mêmes, savoir 93,35 % d'alcool. Sur 100 mol. d'eau et d'alcool ensemble on a donc 15,39 mol. A et 84,61 mol. Al. Prenons sur le côté $A\,Al$ un point, qui exprime une solution à 15,39 mol. A et 84,61 mol. Al; et menons une droite par ce point et par le point N. Par cette droite nous menons perpendiculairement au plan $A\,Al\,N$ la courbe $a_8\,b_8\,d_8\,c_8\,s$ de la fig. 25. Supposant transportées d'une manière analogue toutes les courbes des figs. 24 et 25 dans la fig. 27, et admettant en outre un passage continu entre ces courbes, nous obtiendrons quelque chose d'analogue à ce que montre la fig. 27. Figurons-nous en effet les courbes a_{10} . . . . ,

$a_8 \ldots\ldots$, $a_7 \ldots\ldots$ et $a_6 \ldots\ldots$ mises à la suite les unes des autres; les points b_x et c_x se rapprochent continuellement les uns des autres et

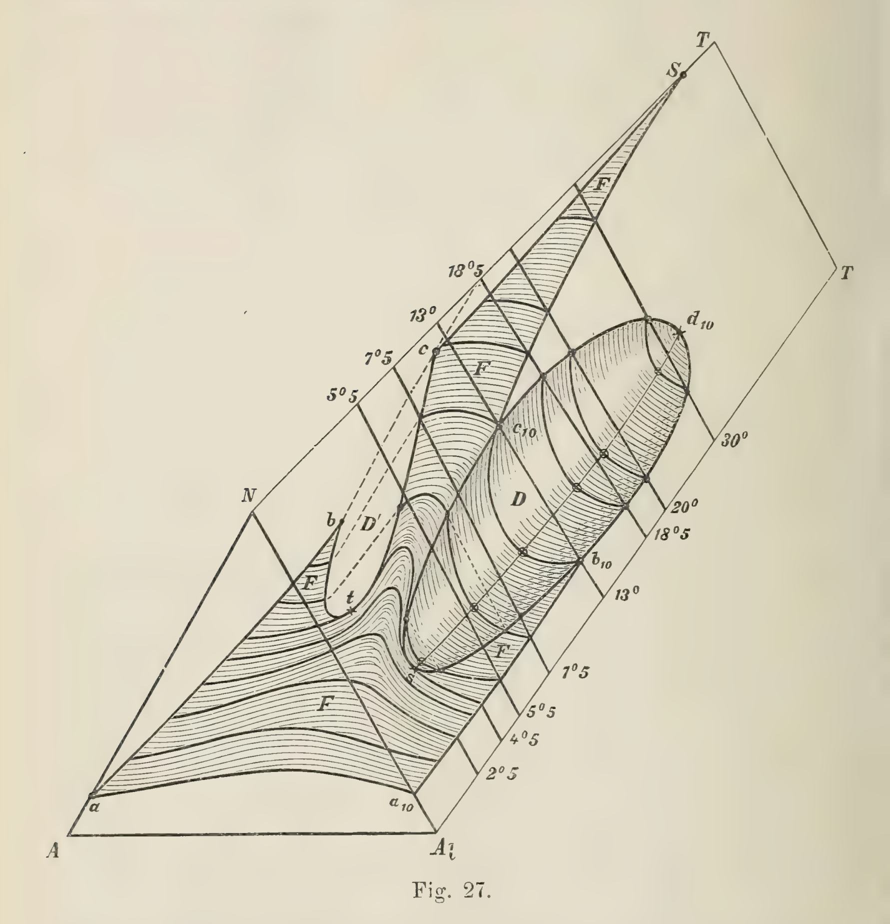


Fig. 27.

forment une courbe dans l'espace; les points b_x donnent naissance à la courbe $b_{10}\,s$ et les points c_x à la courbe $c_{10}\,s$; le point s est donc situé à 4,5°. Les portions $b_x\,d_x\,c_x$ des diverses courbes engendrent une surface qui est représentée par D, et limitée par les courbes $b_{10}\;d_{10}\;c_{10}$ et $b_{10}\;sc_{10}$. Les portions $a_x\;b_x$ et $c_x\,s$ des diverses courbes engendrent également une surface, formée au début de deux portions séparées qui toutefois, comme les points b_x et c_x se rapprochent, passent l'une à l'autre. Cette surface est donnée par F. Dessinons à présent les courbes

a_5s et a_4s, sur lesquelles seules prennent naissance des solutions capables d'être en équilibre avec du nitrile solide; ces courbes seront situées tout entières dans la surface F.

Si ensuite nous imaginons encore représentées les autres courbes de la fig. 24, les portions $a_x\ b_x$ et $c_x\ S$ continueront la surface F, tandis que les portions $b_x\ d_x\ c_x$ engendreront une nouvelle surface D', tout à fait analogue à la surface D. Je n'ai pas toutefois dessiné cette surface D; je me suis contenté de figurer la courbe btc suivant laquelle elle coupe la surface F. Les points b et c correspondent à 18,5°, le point t à 5,5°.

Les équilibres sont donc exprimés par les trois surfaces F, D et D'. La surface F représente les solutions qui peuvent être en équilibre avec du nitrile solide. Dans le voisinage des deux surfaces D et D', vers 5°, la surface F offre une marche très rapidement ascendante. Cela tient à ce que dans la fig. 25 les courbes a_5s et a_4s montent aussi très rapidement dans le voisinage de cette température. Dans un intervalle de température de quelques degrés la solubilité du nitrile augmente rapidement. C'est ainsi p. ex. que dans le tableau de la pag. 55, on voit que l'alcool de 71,4% présente à 3°, et sur 100 molécules de solution, 14,4 mol. de nitrile seulement, tandis qu'à 5,9° il y a déjà 54,8 de ces molécules; en d'autres termes, et en poids, à 3° 1000 mgr. d'alcool de 71,4% ne dissolvent que 423 mgr. de nitrile, à 5,9° au contraire 3055 mgr., de telle sorte qu'une élévation de température de moins de 3° augmente plus de sept fois la solubilité du nitrile. La surface D exprime les équilibres entre deux solutions; cette surface est divisée par la courbe sd_{10} en deux portions, telles que chaque solution de l'une des portions peut faire équilibre à une solution de l'autre.

Les deux surfaces F et D se coupent suivant les courbes $b_{10}s$ et $c_{10}s$. Sur F s'expriment les équilibres entre le nitrile solide et une solution; sur D entre deux solutions; leur courbe d'intersection exprime donc les équilibres entre le nitrile solide et deux solutions.

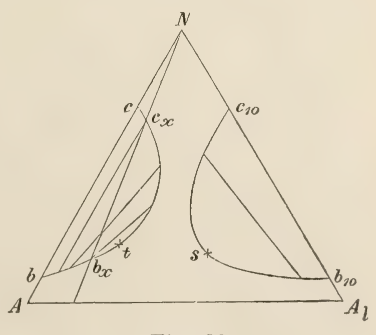


Fig. 28.

Projetons à présent la courbe $c_{10}\ s\ b_{10}$ et la courbe analogue $c\,t\,b$ sur le triangle $A\,Al\,N$; nous obtiendrons la fig. 28, dans laquelle les projections des courbes de la

fig. 27 sont indiquées par les mêmes lettres. La température de passage du nitrile et de l'eau correspond à 18,5°, et les deux couches liquides sont représentées par les lettres b et c.

L'addition d'alcool fait apparaître l'équilibre $N + S + S_c$, même aux basses températures; les deux couches S et S_c se rapprochent de plus en plus dans leur composition et finissent par être identiques à 5,5° au point t. La position de la courbe $b\,t\,c$ se laisse représenter au moyen du tableau de la page 61. La température de transformation du nitrile dans l'eau est donc abaissée par l'addition d'alcool. Dans un précédent mémoire [1]), M. H. A. Lorentz et moi, nous avons montré que la température de transformation d'un système de deux constituants peut être abaissée ou élevée par l'addition d'un troisième constituant. Elle est abaissée quand le nouveau constituant se dissout plus dans la couche concentrée que dans la couche diluée. Cela est réellement le cas ici, comme on le voit par le dosage des deux couches de l'équilibre $N + S + S_N$ à 10° (voir le tableau p. 61). Je trouvai pour la composition de la couche diluée S: 84,3 mol. A, 11,8 mol. Al et 3,8 mol. N; pour la composition de S_N: 34,4 mol. A, 8,7 mol. Al et 56,8 mol. N. Sur 100 mol. d'eau la couche S renferme donc 14 mol. d'alcool; la couche S_N toutefois 25,3 mol. d'alcool. Cela est donc d'accord avec la théorie.

La température de transformation du nitrile dans l'alcool correspond environ à 13°; les deux solutions, qui à cette température peuvent être en équilibre avec du nitrile solide, sont représentées par b_{10} et c_{10} (fig. 28). L'addition d'eau abaisse la température de transformation, et le tableau de la page 62 montre que cela s'accorde avec la théorie. L'équilibre $N + S + S_N$ prend donc également naissance aux basses températures; les deux couches se rapprochent de plus en plus par la composition et finissent vers 4,5° à devenir identiques en un point s.

Nous avons donc dans ce système deux équilibres $N + S + S_N$. L'un prend naissance vers 5,5°; les deux couches liquides ont alors la même composition, savoir ± 47 mol. A, ± 23 mol. Al et ± 30 mol. N. Cet équilibre disparaît de nouveau à 18,5°, température à laquelle les deux couches ne renferment plus d'alcool.

L'autre équilibre prend naissance quand la solution renferme environ 30 mol. A, 40 mol. Al et 30 mol. N; il disparaît de nouveau vers

[1]) *Arch. Néerland.* Sér. II, T. II, pp. 160 ssv. et 174 ssv.

13°, température à laquelle les deux couches ne renferment plus d'eau.

Dans la fig. 28, j'ai joint divers points de la courbe bt aux points de la courbe ct par des droites. Ce sont les solutions qui peuvent être en équilibre entre elles et avec du nitrile solide. Ces droites doivent avoir une position telle que le montre la figure, comme il résulte des tableaux des pages 61 et 62. Menons à présent par N une droite qui coupe bt et ct; soit Na cette droite, qui coupe bt en b_x et ct en c_x. Les deux solutions b_x et c_x renferment la même proportion d'eau et d'alcool, comme cela arrive également pour toutes les solutions sur la droite Na. Supposons maintenant la droite Na transportée dans le triangle $NAAl$ de la fig. 27 et un plan mené par cette droite perpendiculairement au triangle. L'intersection de ce plan avec les surfaces F et D' forme une des courbes de la fig. 24. La droite Na de la fig. 28 est donc une projection de cette courbe sur le triangle $NAAl$. La fig. 28 montre aisément que les points b_x et c_x ainsi que les mêmes points de la fig. 24 n'expriment pas des solutions en équilibre entre elles; b_x en effet est en équilibre avec une solution comprise entre c_x et t, c'est-à-dire avec une solution plus riche en alcool et c_x avec une solution intermédiaire entre b_x et b, c'est-à-dire plus pauvre en alcool. De plus les deux points b_x et c_x, comme je l'ai déjà fait remarquer à propos de la fig. 24, ne correspondent pas à la même température; et la fig. 26 montre aussi que c_x correspond à une température plus élevée que b_x.

Quand nous faisons tourner la droite Na, de manière que a se rapproche du point A, alors b_x se rapproche du point b et c_x du point c, et les deux points se déplacent vers les hautes températures, comme le montre la fig. 24. Si toutefois nous faisons tourner la droite Na dans l'autre direction, les points b_x et c_x se rapprochent de plus en plus les uns des autres et se déplacent vers les basses températures, ce que montre également la fig. 24. Mais si Na passe par t, b_x atteint sa température la plus basse, et b_x, quand on continue le mouvement de rotation, passe de la branche bt sur la branche tc; la température de b_x recommence alors à monter. Quand enfin Na touche la courbe ct, b_x et c_x coïncident. Cela a lieu à une température supérieure à celle du point t.

Des considérations du même ordre que les précédentes s'appliquent aussi à la courbe $c_{10}\ sb_{10}$.

3. *Les isothermes.*

Pour obtenir les isothermes, nous menons dans la fig. 27 des plans perpendiculaires à l'axe des températures. Les courbes d'intersection de ces plans avec les plans *F*, *D* et *D'* donnent les isothermes. Plusieurs de celles-ci sont déjà données dans la fig. 27; nous allons à présent les considérer d'un peu plus près.

Considérons d'abord une isotherme de 2,5°, également représentée dans la fig. 27. Cette isotherme est formée d'une seule portion, qui débute sur le côté *NA* du triangle *NAAl* et se termine au côté *NAl*. Seules des solutions en équilibre avec du nitrile solide, et non avec une autre solution, peuvent prendre naissance.

A 4,5°, l'isotherme a encore la même forme qu'à 2,5°, seulement le point *m* est reporté bien plus vers le haut. Dans la fig. 29 a été représentée l'isotherme de 4,5°; une seule courbe, savoir *xmsy*, exprime les solutions capables d'être en équilibre avec du nitrile solide. Le point *x* donne la solubilité du nitrile dans l'eau, le point *y* celle du même corps dans l'alcool. Pour obtenir les divers points de la courbe *xmsy*, nous partons de nouveau des figs. 24 et 25. Considérons sur les diverses courbes de ces figures les solutions à 4,5°. La fig. 24 montre combien de molécules de nitrile sont contenues dans 100 molécules des solutions, et comme on connaît les proportions relatives d'eau et d'alcool, on connaît aussi la composition de ces solutions. On trouve ainsi pour l'isotherme de 4,5° les porportions suivantes:

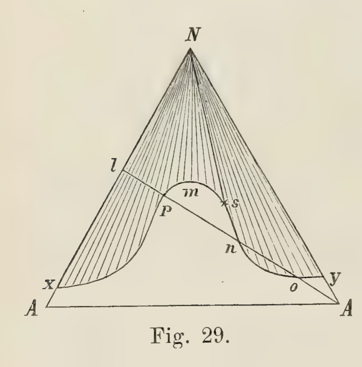


Fig. 29.

Point	Mol. *A*	Mol. *Al*	Mol. *N*.
x	98,6	0	1,4
	92,8	5,6	1,6
	69	24	7
	62,8	27,2	10
	56,7	28,3	15
	32,9	32,1	35
s	± 30	± 40	± 30

Point	Mol. *A*	Mol. *Al*	Mol. *N*
	29,2	58,3	12,5
	26,4	62,6	11
	14,4	79,2	6,4
y	0	96,1	3,9

A 4,5° s'établit aussi un des équilibres $N + S + S_N$; les deux solutions sont toutefois encore identiques et exprimées par le point *s*. Quand on chauffe, la droite *Ns* se transforme en un triangle, tel que le montre la fig. 30.

Le point *m* exprime la solution dans laquelle le nitrile possède sa solubilité maxima; comme on le voit dans le tableau ci-dessus cette solution renferme environ 32,9 mol. *A*, 32,1 mol. *Al* et 35 mol. *N*, c'est-à-dire à peu près autant de molécules d'eau que d'alcool. Le tableau en question et la fig. 29 montrent en outre qu'à 4,5° la solubilité du nitrile dans l'alcool de concentration différente varie beaucoup. Dans l'eau pure la solution renferme sur 100 molécules totales 1,4 mol. de nitrile seulement; l'addition d'alcool augmente considérablement la solubilité du nitrile, et celle-ci atteint son maximum quand la concentration de l'alcool est de 71% environ; c'est-à-dire quand la proportion relative d'alcool et d'eau est environ l'unité. Quand on continue à ajouter de l'alcool la solubilité du nitrile diminue de nouveau.

La modification considérable de la solubilité frappe encore davantage, quand nous l'exprimons en milligrammes; 1000 mgr. d'eau pure ne dissolvent à 4,5° que 60 mgr. de nitrile; 1000 mgr. d'alcool n'en dissolvent que 70 mgr., 1000 mgr. d'alcool de 71% environ 1355 mgr. La solubilité du nitrile dans l'alcool de 71% est donc à 4,5° environ 22 fois plus grande que dans l'eau et environ 20 fois plus grande que dans l'alcool.

La forme de la courbe *xmsy* permet de mener du point *A* une droite qui coupe la courbe en trois points; soit *lAl* cette droite et soient *p*, *n* et *o* les points d'intersection. Les points des portions *lp* et *no* expriment des systèmes qui se décomposent en nitrile solide et des solutions des portions de courbe *xp* et *no*; les portions *pn* et *oAl* des droites expriment des solutions qui restent homogènes. Partons maintenant d'un système formé de la solution *x* et de nitrile solide, et soit *l* le point qui donne la composition de ce système. L'addition d'alcool déplace la composition du système le long de la droite *lAl*, de sorte que l'addi-

tion d'alcool provoque une dissolution graduelle de nitrile solide, d'où résulte une solution homogène; l'addition ultérieure d'alcool provoque un nouveau dépôt de nitrile solide, dont la quantité augmente d'abord, puis diminue. Le nitrile solide finit par disparaître, et nous obtenons de nouveau une solution homogène.

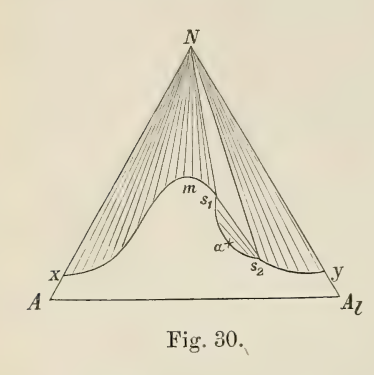


Fig. 30.

Considérons à présent une isotherme de température plus élevée que la précédente; la droite *Ns* de la figure précédente se transforme en un triangle et nous obtenons la fig. 30, qui donne l'isotherme de 5°. A cette température le nitrile solide peut être en équilibre avec des solutions des courbes xms_1 et s_2y; la courbe $s_1\alpha s_2$ exprime la portion stable de la courbe binodale; le triangle Ns_1s_2 indique l'équilibre entre le nitrile solide et deux couches liquides. La position de la courbe binodale est inconnue; celle des courbes xms_1 et s_2y toutefois peut se déduire des figs. 24, 25 et 26. On obtient le tableau suivant:

Composition des solutions de:

Point	Mol. *A*	Mol *Al*	Mol *N*.
x	98,6	0	1,4
	92,7	5,6	1,7
	68,2	23,8	8
	62,1	26,9	11
	53,7	26,8	19,5
	26,3	25,7	48
s_1	± 25	± 35	± 40
s_2	± 30	± 50	± 20
	29,1	57,9	13
	26,2	62,3	11,5
	14,4	79,1	6,5
y	0	96	4

Ce tableau et la fig. 30 montrent de nouveau l'énorme solubilité du nitrile dans un mélange d'alcool et d'eau, où la proportion relative des molécules de ces deux corps est à peu près de l'unité La solubilité

maxima du nitrile est environ de 48 mol. sur 100 mol. de la solution, ou bien, exprimée en milligrammes: 1000 mgr. d'alcool de 71 % dissolvent environ 2320 mgr. de nitrile, tandis que 1000 mgr. d'eau ne dissolvent que 60 mgr. environ et 1000 mgr. d'alcool seulement 72 mgr. environ de nitrile.

A la température de l'isotherme précédente ne prend naissance qu'un des équilibres d'une phase solide avec deux phases liquides. Quand on chauffe jusque 5,5°, le deuxième de ces équilibres prend également naissance, seulement les deux couches liquides, qui peuvent être en équilibre avec le nitrile solide, sont encore identiques. L'isotherme aura une forme telle que dans la fig. 30, mais sur la courbe xms_1 prendra naissance entre x et m le point qui exprime les deux couches identiques, et correspond au point t des figs. 27 et 28.

A température plus élevée, la fig. présente deux triangles, ce que montre p. ex. la fig. 31, qui représente l'isotherme de 7,5°. Les solutions capables de faire équilibre au nitrile solide, forment du moins pour ce qui concerne les portions stables trois courbes séparées, savoir xt_2, t_1ms_1 et s_2y; les deux triangles Nt_1t_2 et Ns_1s_2 donnent chacun un équilibre entre une phase solide et deux phases liquides. $s_1\alpha s_2$ est la portion stable d'une courbe binodale; chaque solution de la portion $s_1\alpha$ peut être en équilibre avec une solution déterminée de la portion $s_2\alpha$; $t_1\beta t_2$ est la portion stable de l'autre courbe binodale; chaque solution de la portion $t_1\beta$ peut faire équilibre à une solution de la portion $t_2\beta$. Il y a donc à cette température deux solutions critiques, savoir α et β. La position des courbes peut être de nouveau déterminée d'après les figs. 24, 25 et 26. On trouve le tableau suivant:

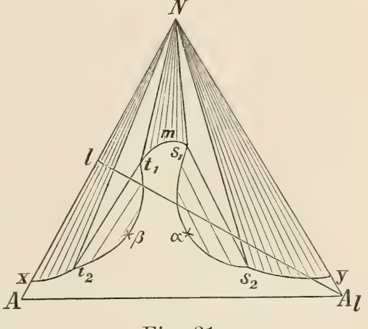


Fig. 31.

Composition des solutions de

Point	Mol. A	Mol. Al	Mol. N
		Courbe xt_2	
x	98,4	0	1,6
	92,6	5,5	1,9
t_2	± 69	± 21	± 10

Courbe $t_2 \beta t_1$

t_2	± 69	± 21	± 10
	64,9	22,6	12,5
	44	19	37
t_1	± 36	± 14	± 50

Courbe $t_1 m s_1$

t_1	± 36	± 14	± 50
	33,5	14,5	52
	28	14	58
	19,8	19,2	61
	14,4	28,6	57
s_1	13,3	31,7	55

Courbe $s_1 \alpha s_2$

s_1	13,3	31,7	55
	18,1	36,1	45,8
	25,5	50,7	23,8
	24,6	58,4	17
s_2	21	66	13

Courbe $s_2 y$

s_2	21	66	13
	14,2	78	7,8
y	0	95	5

Les deux triangles de la fig. 31 tournent leur court côté l'un vers l'autre; cela résulte des figs. 24, 25 et 26, et de même d'un dosage direct à 10°. A cette température l'isotherme a encore une forme semblable à celle de la fig. 31, et je trouvai (voir aussi les tableaux des pages 61 et 62):

pour la solution	t_2	84,3 mol. A	11,8 mol. Al	3,8 mol. N
„ „ „	t_1	34,4 „ „	8,7 „ „	56,8 „ „

Sur 100 mol. d'eau et d'alcool la solution t_1 renferme donc plus de molécules que la solution t_2, de telle sorte que t_1 doit être situé du côté droit de la droite Nt_2. De même je trouvai à 10°

pour la solution	s_2	14,7 mol. A	74,9 mol. Al	10,2 mol. N
„ „ „	s_1	9,6 „ „	29,7 „ „	60,5 „ „

Sur 100 mol. d'eau et d'alcool ensemble la solution s_2 renferme donc plus de molécules d'alcool que la solution s_1, de telle sorte que s_2 doit être situé à la droite de Ns_1.

Menons dans le triangle $AAlN$ de la fig. 31 la droite lAl. Quand un point se déplace le long de cette droite de l vers Al, il se trouve d'abord compris dans la portion Nxt_2; il passe ensuite dans le triangle Nt_2t_1, puis dans la courbe binodale $t_2\beta t_1$, où il y a stratification; puis dans la portion $Axt_2\beta t_1 ms_1\alpha s_2 yAl$, où toutes les solutions restent homogènes; de cette dernière position, le point passe de nouveau dans un domaine héterogène, savoir $s_1\alpha s_2$, où il y a stratification, coupe le triangle Ns_1s_2, passe par Ns_2y, et entre finalement dans un domaine homogène.

Partons à présent d'une solution aqueuse du nitrile en équilibre avec du nitrile solide, et ajoutons de l'alcool. Quand le système de solution et de nitrile est représenté par l, l'addition d'alcool fera parcourir à ce point la droite lAl. Nous obtenons donc successivement: des solutions de la courbe xt_2 en équilibre avec du nitrile, puis deux couches (t_2 et t_1) en équilibre avec du nitrile; l'addition d'alcool continuant, nous voyons disparaître le nitrile solide et persister deux couches liquides seulement, que de nouvelles portions d'alcool transforment en une solution homogène, attendu qu'une de ces couches disparaît. A mesure que l'on ajoute toujours plus d'alcool, la solution, d'abord encore homogène, se sépare de nouveau en deux couches; plus tard on voit s'y ajouter du nitrile solide, puis une des couches disparaît, et l'on n'a plus que du nitrile solide en équilibre avec une solution; finalement le nitrile solide disparaît aussi, et il ne reste plus qu'une solution homogène. L'addition d'alcool provoque donc d'abord une séparation en couches; cette addition continuant, les couches disparaissent, et réapparaissent quand on en ajoute encore davantage.

Quand la température s'élève encore plus, les deux triangles de la fig. 31 se rapprochent de plus en plus des côtés NA et NAl du triangle principal. A 13° Ns_1s_2 coïncide avec le côté NAl, et nous obtenons la fig. 32. Tandis que dans la fig. 31 les solutions qui peuvent être en équilibre avec du nitrile solide forment encore trois courbes, une de ces courbes, notamment s_2y, a disparu à 13°.

A des températures encore plus élevées, la courbe t_1s_1 de la fig. 32 se sépare de la courbe binodale $s_1\alpha s_2$; le triangle Nt_2t_1 de son côté se rapproche davantage du côté NA, pour coïncider avec lui à 18,5; nous

obtenons à cette température l'isotherme de la fig. 33. Elle ne se compose plus que d'une seule courbe, savoir $t_1 z_1$, qui donne les équilibres des solutions avec le nitrile solide; on y remarque ensuite les deux courbes binodales $t_1 \beta t_2$ et $s_1 \alpha s_2$. La position de ces courbes peut être déduite des tableaux suivants:

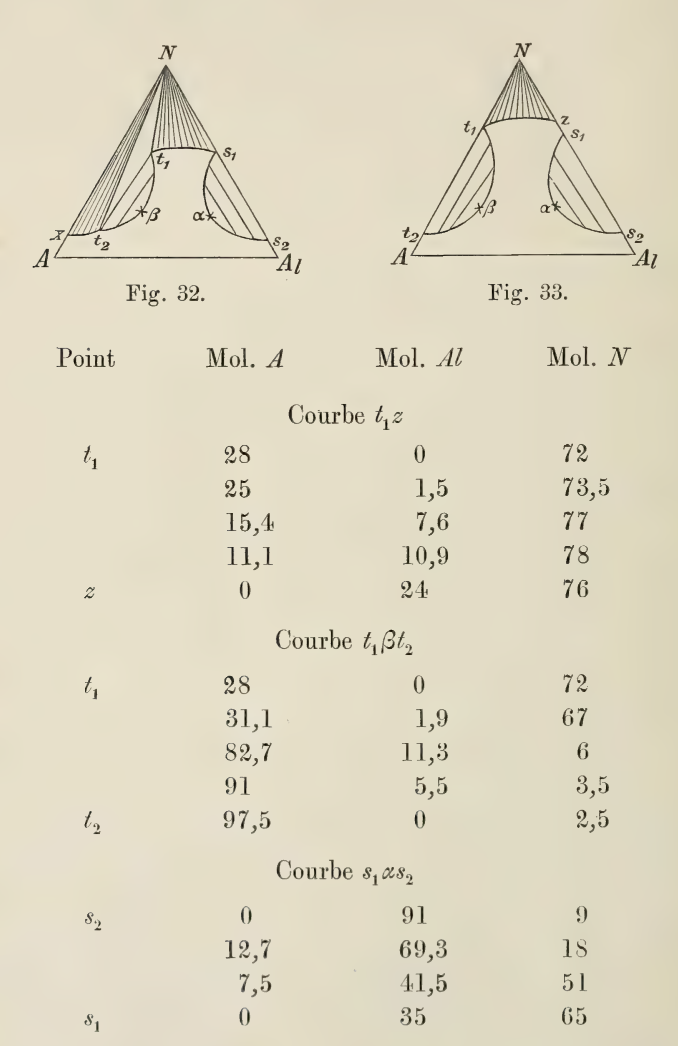


Fig. 32. Fig. 33.

Point	Mol. A	Mol. Al	Mol. N
		Courbe $t_1 z$	
t_1	28	0	72
	25	1,5	73,5
	15,4	7,6	77
	11,1	10,9	78
z	0	24	76
		Courbe $t_1 \beta t_2$	
t_1	28	0	72
	31,1	1,9	67
	82,7	11,3	6
	91	5,5	3,5
t_2	97,5	0	2,5
		Courbe $s_1 \alpha s_2$	
s_2	0	91	9
	12,7	69,3	18
	7,5	41,5	51
s_1	0	35	65

A des températures encore plus élevées, la courbe $t_1 z$ de la fig. 33 se sépare aussi de la courbe binodale, et l'on obtient une isotherme

telle que dans la fig. 34. Chaque solution comprise dans *Nuz* est sursaturée et passe avec dépôt de nitrile solide à l'état d'une solution de la courbe *uz*. Le domaine hétérogène dans lequel il y a stratification se compose de deux portions séparées, notamment $t_2\beta t_1$ et $s_2\alpha s_1$. Les solutions de la première portion renferment beaucoup d'eau et peu d'alcool; celles de la deuxième peu d'eau et beaucoup d'alcool. La figure montre que deux couches ne renfermant que de l'eau et du nitrile, deviennent homogènes par addition d'alcool, et de même deux couches, qui ne renferment que de l'alcool et du nitrile, par addition d'eau. C'est ce que j'ai pu montrer expérimentalement à 25°.

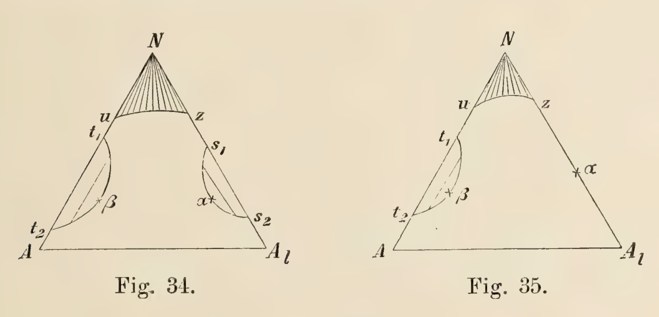


Fig. 34. Fig. 35.

Quand la température s'élève davantage, la courbe *uz* se rapproche de plus en plus du point *N*, et les deux domaines hétérogènes $t_2\beta t_1$ et $s_2\alpha s_1$ diminuent de surface. Le dernier disparaît vers 31°; les trois points s_1, α et s_2 vont coïncider en un même point α (fig. 35); cette solution renferme environ 70 molécules d'alcool et 30 molécules de nitrile (voir la fig. 25). L'isotherme prend à présent la forme de la fig. 35, et il ne peut plus y avoir, comme à basse température, stratification dans les solutions qui renferment soit beaucoup d'eau et peu d'alcool, soit beaucoup d'alcool et peu d'eau; mais seulement dans les solutions renfermant beaucoup d'eau et peu d'alcool, c'est-à-dire dans les solutions comprises dans la courbe binodale $t_1\beta t_2$. La température s'élevant davantage, le dernier domaine hétérogène diminue également d'étendue et finit par disparaître en un point situé vers 55,5° sur la côté *NA*. La courbe *uz* a déjà disparu vers 54,5°.

Nous avons vu précédemment qu'à des températures déterminées il y a deux domaines hétérogènes et à d'autres températures un seul, où il peut y avoir stratification. Considérons ces phénomènes encore une fois,

mais dans un autre ordre, partant d'une température supérieure à 55,5°. Au-dessus de cette dernière température toutes les solutions sont homogènes; il ne peut y avoir division en couches; à 55,5° prend naissance le premier domaine hétérogène avec stratification; ce n'est au début qu'un point unique sur le côté *NA*, mais ce domaine, à mesure que la température s'abaisse, s'étend de plus en plus. A 31° vient s'y ajouter un deuxième domaine hétérogène, qui partant du côté *NAl* du triangle prend de plus en plus d'extension. Quand la température s'abaisse davantage encore, les deux domaines hétérogènes s'agrandissent de plus en plus en se rapprochant; mais ils restent encore toujours distincts. Peut-être ces deux domaines finiront-ils par se confondre, mais cela n'est pas expérimentalement démontré, attendu que, l'un à 5,5°, l'autre à 4,5°, ils finissent par pénétrer tous deux dans les portions instables des isothermes. Toutes les isothermes ont donc, abstraction faite des courbes, qui expriment les solutions en équilibre avec du nitrile solide, une forme telle que la fig. 23. Une forme telle que celle de la fig. 22, que l'on peut se figurer formée par la fusion des deux domaines hétérogènes de la fig. 23, ne se rencontre pas dans l'équilibre dont il est ici question, tout au moins pour ce qui concerne la portion stable.

Considérons encore une fois les courbes des figs. 24 et 25, p. ex. la courbe $b_1 d_1 c_1$, qui donne les équilibres dans l'alcool à 13,58 %. La température la plus élevée à laquelle dans l'alcool de cette concentration l'addition de nitrile peut encore amener la séparation en couches, est représentée par d_1 et correspond à 42° environ. On peut donc nommer cette température la température absolue de mélange du nitrile avec l'alcool de cette concentration; en effet, au-dessous de cette température deux couches liquides sont possibles, ce qui n'est plus le cas au-dessus. En général cette température n'est toutefois pas une température critique, car en ce point il n'y a pas deux couches liquides qui deviennent identiques, comme je l'ai déjà exposé ci-dessus. C'est ce que je démontrerai encore une fois au moyen de la fig. 36. Je n'ai dessiné du triangle *AN Al* que le côté *AN* et une partie du côté *AAl*. Le point β, situé sur le côté *AN*, exprime la solution dans laquelle les deux couches liquides, renfermant seulement de l'eau et du nitrile, deviennent identiques. Construisons maintenant les courbes binodales, appartenant à diverses températures. Je les ai représentées par 1, 2, 3, 4 et 5. La température du point β est supérieure à celle de la courbe binodale 1;

cette dernière correspond à son tour à une température plus élevée que 2, et ainsi de suite. La courbe binodale 5 correspond à la température la plus basse. Sur chacune des courbes binodales est situé un point de plissement; la courbe $\beta\beta'$ est la courbe des points de plissement. Menons à présent par N une droite, qui soit tangente à la courbe binodale 2; le point de contact d'_1 ne coïncidera pas en général avec le point de plissement de la courbe binodale. La tangente Nd_1 coupe la courbe $\beta\beta'$ en un point β'', point de plissement de la courbe binodale 3. Or si nous nous déplaçons le long de la droite aN de a vers N, nous obtenons des solutions dans lesquelles les rapports relatifs d'eau et d'alcool restent les mêmes, tandis que la teneur en nitrile augmente constamment. De a jusque d_1, la teneur en nitrile augmente sans cesse et nous observons des courbes binodales successives de température croissante. Entre d_1 et N, la teneur en nitrile augmente aussi constamment, mais la température descend. Le point d_1 donne donc la plus haute température à laquelle deux couches liquides puissent encore prendre naissance, et correspond au point d_1 de la fig. 24. Ce point n'est pas toutefois le point de plissement de la courbe binodale 2; il n'exprime donc plus de solution critique, mais une solution qui peut être en équilibre avec une autre solution déterminée de la courbe binodale 2. La seule solution critique, c'est-à-dire le seul point de plissement qui prenne naissance sur la droite aN est β'', le point de plissement de la courbe binodale 3. Mais β'' correspond à une température plus basse que d_1 et a aussi une plus faible teneur en nitrile. Dans la fig. 24 le point d_1 donne donc bien il est vrai la plus haute température à laquelle il puisse encore y avoir stratification, mais il n'y a pas là deux couches liquides qui deviennent identiques; cela a lieu en un point voisin de d_1, et situé sur la courbe $b_1 d_1$.

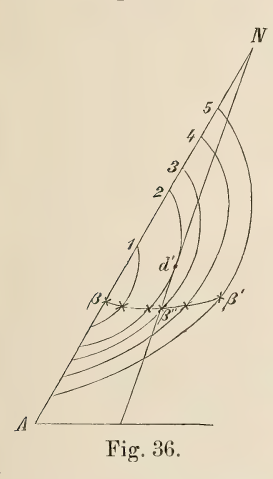


Fig. 36.

J'ai déjà fait remarquer antérieurement que si l'on considère à une même température une solution de la courbe $b_1 d_1$ et une autre de la courbe $c_1 d_1$, ces deux solutions ne seront pas en général en équilibre entre elles. Cela résulte de la fig. 36. On a alors en effet deux solutions d'une courbe binodale, notamment les points d'intersection de

cette courbe avec la droite *Na*. Prenons p. ex. les points d'intersection de cette droite avec la courbe binodale 4; on voit sans peine que ces points d'intersection ne doivent pas être des points conjugués de la courbe binodale, que par suite les deux solutions de la courbe $b_1 d_1 c_1$ ne sont pas des solutions capables d'être en équilibre entre elles.

Leyde, Laboratoire de chimie inorganique de l'Université.

DE L'INFLUENCE DE LA PRESSION SUR LA ROTATION NATURELLE DU PLAN DE POLARISATION DANS LES SOLUTIONS DE SUCRE DE CANNE

PAR

L. H. SIERTSEMA.

---

1. L'appareil dont je me suis servi pour mesurer la rotation magnétique dans les gaz [1]) peut également servir à mesurer d'autres rotations, magnétiques ou naturelles, dans un milieu fortement comprimé. Les déterminations rapportées ici ont été inspirées par des conversations avec M. le professeur TAMMANN, et sont relatives à la rotation naturelle dans les solutions sucrées, sous diverses pressions. Elles aideront à vérifier l'hypothèse de M. TAMMANN sur l'influence qu'exerce la pression interne sur les propriétés moléculaires. [2])

Il suffisait d'apporter à l'appareil quelques légères modifications. Quand on remplit le tube de la solution sucrée on s'aperçoit qu'il n'est pas facile de chasser complètement l'air du tube portant le grand nicol, ce qui est désagréable quand il s'agit d'augmenter ou de diminuer la pression. J'intercalai donc entre le tube et la source de pression un réservoir partiellement rempli de la solution sucrée, dans lequel le niveau du liquide s'élève ou s'abaisse quand la pression change.

Le plus simple, à première vue, c'est de chercher à mesurer directement l'influence de la pression. A cet effet, les nicols étant croisés, on remplira le tube d'une solution de concentration telle que l'on observe au milieu du spectre une bande obscure, correspondant à une rotation de 180°. Puis on tâchera d'observer un déplacement de cette bande au

---

[1]) *Arch. Néerl.* (II) T. II p. 291 (1899); Comm. Phys. Lab. Leiden, Suppl. I. 1899.

[2]) *Zeitschr. f. physik. Chem.* XI, p. 676; XIII, p. 174; XIV, p. 163, p. 433; XVII p. 520, p. 725.

moment où l'on met en rapport avec un réservoir à haute pression, p. ex. une bonbonne d'oxygène pleine. Quand on y regarde toutefois de plus près, on s'aperçoit que cette méthode n'est guère propre à l'observation de petits changements de rotation. Celle-ci est, il est vrai, très forte, mais il en résulte qu'une modification légère ne correspond également qu'à un très faible déplacement de la bande obscure. En d'autres termes, la mobilité de la bande est très restreinte. Aussi l'expérience montre-t-elle que dans les conditions ci-dessus on n'observe aucun déplacement.

On obtient de meilleurs résultats au moyen de la méthode de compensation suivante. On place entre les nicols une plaque de quartz lévogyre, ce qui neutralise presque complètement la rotation à droite du saccharose. Une modification légère de la rotation α_s dans la solution sucrée aura maintenant une influence relativement forte sur la différence $\alpha_s - \alpha_q$ des rotations dans le sucre et le quartz, et la bande obscure du spectre ne tardera pas à se déplacer d'une quantité sensible. On pourra donc par cet artifice rendre appréciables de très légères modifications de α_s.

Quant au choix de la concentration des solutions et de l'épaisseur de la plaque de quartz, il faut songer que si l'on diminue la dispersion restante la bande devient il est vrai plus mobile, mais qu'en revanche elle s'élargit et que les mises au point perdent donc de leur précision. C'est l'expérience qui doit apprendre à choisir ici le degré exact de compensation.

Il va de soi que l'on peut de même, par ce procédé, étudier exactement la différence de dispersion rotatoire du sucre et du quartz. Cette différence est très irrégulière, ce qui se traduit par les variations irrégulières de la bande obscure quand on fait tourner le petit nicol. C'est ainsi qu'à certaine occasion, tandis que l'on avait $\alpha_q > \alpha_s$, je pus observer que la bande, d'abord très nette, ne se déplaçait presque pas lors de la rotation mentionnée ci-dessus, mais s'élargissait et finissait par disparaître presque complètement. La rotation en sens inverse avait le même effet, mais on voyait apparaître en outre un peu plus loin, dans le spectre, une bande nouvelle, qui, la rotation continuant, finissait également par disparaître.

Pour donner à la compensation une bande obscure bien nette, la plaque de quartz doit être formée de matière très pure et homogène, et être soigneusement travaillée. Des traces d'impuretés, qui ne se laissaient pas déceler suivant d'autres méthodes, devenaient parfaitement évidentes

dans la disposition ici employée. Celle-ci fournit donc une méthode très sensible pour contrôler la pureté de plaques de quartz.

Les solutions se préparent en dissolvant une quantité pesée de sucre candi dans de l'eau distillée, et filtrant la solution avant d'en faire usage. La concentration fut contrôlée à plusieurs reprises en remplissant le tube de la solution, les nicols étant croisés, et déterminant la longueur d'onde de la bande obscure.

Du moment que l'on connaît l'épaisseur de la plaque et la concentration de la solution, on peut par le calcul déterminer a priori l'angle que doivent faire entre elles les sections principales des nicols pour donner une bande obscure à l'endroit voulu du spectre. Il va de soi qu'avant de fermer les tubes à nicols on a dû donner aux prismes l'angle en question.

Les longueurs d'onde ont été déterminées en repérant sur la raie du sodium, produite en saupoudrant de sel les charbons de la lampe à arc.

La pression eut aussitôt pour effet de déplacer assez notablement la bande obscure. Lors des observations, la position de la bande fut, avec ou sans pression, déterminée à quatre ou cinq reprises; puis, les corrections ordinaires faites, je pris la moyenne des résultats de même nature.

Ces moyennes ont servi à calculer le nombre de degrés $\Delta\alpha$, dont serait modifiée la rotation sous une pression de 100 atm., dans l'hypothèse que cette modification est proportionnelle à la pression. Cette hypothèse est parfaitement permise, comme le démontrent les observations suivantes.

c	λ	p	modific. $\Delta\phi$	$\Delta\phi/p$
9,50	562	48,0	0°,196	0,00408
		98,7	0°,402	0,00407
9,30	537	97,9	0°,455	0,00465
		81,4	0°,382	0,00469

Dans ce tableau, c représente la concentration (nombre de gr. par 100 cm^3 de solution), λ la longueur d'onde, et p la pression en kgr. par cm^2.

Les angles $\Delta\alpha$ ainsi calculés pour 100 atm. seraient égaux à la modification de la rotation de la solution sucrée, si celle du quartz demeurait inaltérée. Or nous avons $\Delta\alpha = \Delta\alpha_s - \Delta\alpha_q$, où $\Delta\alpha_s$ représente la modification de α_s, $\Delta\alpha_q$ celle de α_q. Faute de déterminations directes, nous déduirons la modification $\Delta\alpha_q$ des coëfficients de compressibilité déterminés par M. VOIGT [1]).

[1]) VOIGT, *Wied. Ann.* 31, p. 720. 1887.

La rotation α_q peut varier:

1°. par modification de l'épaisseur de la plaque;

2°. par modification de la rotation par unité de longueur.

M. VOIGT trouve, dans le cas d'une pression partout également distribuée, comme valeur du coëfficient de compressibilité dans le sens de l'axe principal, $6{,}73 \times 10^{-8}$ (mm², gr.) Pour une pression de 100 atm. la rotation α_q serait donc modifiée, par la première cause, de $-1033 \times 6{,}73 \times 10^{-8} \alpha_q = -70 \times 10^{-6} \alpha_q$. Quant à la deuxième cause, nous admettrons que cette variation est déterminée par celle de la densité. Or, d'après M. VOIGT, on a pour cette dernière variation le coëfficient $25{,}97 \times 10^{-8}$ (mm², gr.); de sorte que la modification de rotation de ce chef est de $+1033 \times 25{,}97 \times 10^{-8} \alpha_q = +268 \times 10^{-6} \alpha_q$. Les deux causes réunies produisent une modification de $\Delta \alpha_q = +198 \times 10^{-6} \alpha_q$. On déduira de cette équation: $\Delta \alpha_s = \Delta \alpha + \Delta \alpha_q$.

Ce procédé a conduit aux résultats suivants:

I. Epaisseur de la plaque de quartz 6,88 mm.

c	λ	$\Delta \alpha$	$\Delta \alpha_q$	$\Delta \alpha_s$	α_s	$\frac{\Delta \alpha_s}{\alpha_s}$	n
9,50	492	+0°,555	+0°,043	+0°,598	231°,4	+0,00258	10
„	528	0 ,467	0 ,037	0 ,504	198 ,4	254	6
„	559	0 ,423	0 ,033	0 ,456	175 ,0	260	8
„	560	0 ,438	0 ,033	0 ,471	174 ,6	270	6
„	561	0 ,468	0 ,033	0 ,501	173 ,9	288	9
„	„	0 ,413	0 ,033	0 ,446	173 ,9	256	12
„	562	0 ,437	0 ,033	0 ,470	173 ,2	271	21
„	589	0 ,408	0 ,030	0 ,438	156 ,5	280	22
„	„	0 ,392	0 ,030	0 ,422	156 ,5	270	24
9,30	537	0 ,483	0 ,036	0 ,519	187 ,0	277	21

Concentration 9,47 . . . valeur moyenne de $\frac{\Delta \alpha_s}{\alpha_s} = 0{,}00271 \pm 0{,}0003$.

II. Epaisseur de la plaque de quartz 13,835 mm.

c	λ	$\Delta \alpha$	$\Delta \alpha_q$	$\Delta \alpha_s$	α_s	$\frac{\Delta \alpha_s}{\alpha_s}$	n
18,45	529	+0°,937	+0°,075	+1°,012	397,1	0,00255	24
„	567	0 ,840	0 ,064	1 ,904	330,7	273	16
18,86	530	0 ,942	0 ,075	1 ,017	391,2	260	24

18,86	558	0 ,777	0 ,067	0 ,844	349,5	241	24
„	579	0 ,755	0 ,062	0 ,817	323,3	253	12

concentration 18,70 . . . valeur moyenne de $\frac{\Delta \alpha_s}{\alpha_s} = 0{,}00255 \pm 0{,}00005.$

III. Epaisseur des plaques de quartz 6,88 + 13,835 mm. = 20,715 mm.

c	λ	$\Delta \alpha$	$\Delta \alpha_q$	$\Delta \alpha_s$	α_s	$\frac{\Delta \alpha_s}{\alpha_s}$	n
27,84	601	+ 1°,007	+ 0°,086	1°,093	439°	+ 0,00249	10
„	539	1,455	7,108	1,563	555°	282	15
„	„	1,399	0,108	1,507	555°	272	15
„	„	1.449	0,108	1,557	555°	281	15

conc. 27,84; valeur moyenne de $\frac{\Delta \alpha_s}{\alpha_s} = + 0{,}00273 \pm 0{,}00007.$

Dans la série III, les deux plaques de quartz antérieurement employées servirent ensemble à produire la compensation.

Les nombres n représentent le poids de chaque détermination, exprimé par le nombre de lectures dont a été déduit le résultat correspondant.

Soit β la rotation de la solution sucrée par unité de longueur, et l la longueur du tube d'observation; nous aurons:

$$\alpha_s = \beta\, l;$$

d'où il suit:

$$\frac{\Delta \alpha_s}{\alpha_s} = \frac{\Delta \beta}{\beta} + \frac{\Delta l}{l}.$$

L'allongement Δl du tube sous l'effet de la pression se mesure au moyen de deux petits microscopes établis sur une tablette à côté de l'appareil et complètement indépendants de celui-ci. Ces microscopes sont dirigés vers les porte-nicols, et permettent d'observer le déplacement de ces pièces au moment où la pression agit. On trouve $\Delta l =$ 0,06 mm. pour une pression de 100 kgrm, tandis que $l = 248$ cm.;

par conséquent $\frac{\Delta l}{l} = 0{,}00003.$

Cette correction faite, on trouve pour les trois moyennes:

c	$\frac{\Delta \beta}{\beta}$
9,47	0,00268
18,70	252
27,84	270

2. Passons maintenant à un parallèle entre les résultats obtenus et la théorie imaginée par M. TAMMANN [1]). Le coëfficient de variation du pouvoir de rotation spécifique, quand on exerce une pression extérieure, devrait être, d'après cette théorie, le même que dans le cas de variation de la pression interne; et cette dernière se laisse modifier par l'addition de sucre ou d'un sel quelconque.

Nous calculerons donc le pouvoir de rotation spécifique γ. Cette quantité est reliée à la rotation par unité de longueur au moyen de l'équation $\beta = c\gamma$. Or l'augmentation de la pression externe fait varier les trois quantités entrant dans cette relation; de sorte que l'on a

$$\frac{\Delta \beta}{\beta} = \frac{\Delta c}{c} + \frac{\Delta \gamma}{\gamma}.$$

La grandeur $\Delta c/c$, égale au coëfficient de compressibilité $- \Delta v/v$, ne semble pas avoir été soumise à l'observation. Dans l'hypothèse de M. TAMMANN, on pourrait la déduire, de la manière qu'il a indiquée, des déterminations de M. AMAGAT relatives à la compressibilité de l'eau sous haute pression. [2])

Considérons à cet effet un volume v_o de la solution, sous une pression externe $= 0$, la pression interne dépassant de ΔK atm. celle dans l'eau. Supposons ensuite un volume égal $w_{\Delta K}$ d'eau soumis à une pression externe ΔK, de manière que $v_o = w_{\Delta K}$. Augmentons, pour les deux masses liquides, la pression externe de p. M. TAMMANN suppose que les deux volumes seront encore égaux, et que par suite $v_p = w_{\Delta K + p}$. Si ensuite nous déffinissons le coëfficient de compressibilité μ de l'eau par la relation

$$\mu = \frac{1}{w_o} \frac{\partial w_p}{\partial p} \text{ [3])},$$

[1]) Voir p. ex. TAMMANN, *Zeitschr. f. physik. Chem.* XIV, p. 433, 1894.

[2]) TAMMANN, ibid. XVII, p. 620, 1895.

[3]) Notre μ correspond à l'expression $\frac{\partial v}{\partial p}$ de TAMMANN, voir l. c. p. 622.

dans laquelle on considérera μ comme une fonction de p; alors

$$w_p = w_o \left(1 - \int_o^p \mu \, dp\right),$$

et de plus

$$v_o = w_{\Delta K} = w_o \left(1 - \int_o^{\Delta K} \mu \, dp\right),$$

$$v_p = w_{\Delta K + p} = w_o \left(1 - \int_0^{\Delta K + p} \mu \, dp\right);$$

tandis que nous trouvons par la grandeur cherchée $\Delta\, c/c$

$$\frac{\Delta c}{c} = -\frac{\Delta v_o}{v_o} = \frac{v_o - v_p}{v_o} = \frac{\int_{\Delta K}^{\Delta K + p} \mu \, dp}{1 - \int_o^{\Delta K} \mu \, dp},$$

où il faudra poser $p = 100$.

Posons ensuite, avec M. TAMMANN, pour μ la relation empirique $\mu = A/(B+p)$, où A et B sont des constantes; la grandeur cherchée devient alors

$$\frac{\Delta c}{c} = \frac{A\, l\, \dfrac{B + \Delta K + p}{B + \Delta K}}{1 - A\, l\, \dfrac{B + \Delta K}{B}}.$$

Les valeurs de ΔK ont été déduites par M. TAMMANN d'observations de M. MARIGNAC, relatives au changement de volume par élévation de température [1]); les constantes A et B ont été également calculées par M. TAMMANN d'après les déterminations de M. AMAGAT.

Nous trouvons, faisant usage de ces valeurs (température moyenne 10°):

---

[1]) TAMMAN. *Zeitschr. f. physik. Chem.* XIII, p. 179, 1894; XXI, p. 532, 1896.

c	ΔK	$\Delta c/c$	$\Delta \beta/\beta$	$\Delta \gamma/\gamma = \Delta \beta/\beta - \Delta c/c$
9,48	238	+ 0,00449	+ 0,00268	— 0,00181
18,70	465	418	252	166
27,84	669	398	270	128

3. Nous devrons maintenant mettre à l'épreuve la théorie de M. Tammann en comparant la grandeur $\Delta \gamma/\gamma$ ici trouvée, avec le coëfficient de variation, quand la concentration augmente. Cette comparaison devra se faire comme suit. Commençons par déduire de données expérimentales le coëfficient de variation du pouvoir de rotation spécifique avec la concentration, ou plus précisement la grandeur $\Delta \gamma/\gamma$ pour une variation $\Delta c = 1$. Admettons avec M. Tammann que le coëfficient de variation trouvé plus haut corresponde à un changement de la pression $\Delta K = 100$; nous en tirerons la quantité dont change la pression interne pour $\Delta c = 1$. Cette valeur, nous la comparons à celle qui résulte des valeurs trouvées par M. Tammann par d'autres voies.

Des formules de M. Tollens pour la relation entre le pouvoir de rotation spécifique et la concentration de la solution, nous tirons:

c	$\Delta \gamma/\gamma$ (pour $\Delta c = 1$)	$\Delta\gamma/\gamma$ (observ.)	ΔK
9,48	— 0,000238	— 0,00181	13,1
18,70	243	166	14,7
27,84	068	128	5,6

Cette dernière quantité représente les valeurs de ΔK pour $\Delta c = 1$, ce qui, d'après M. Tammann, devrait se déduire des formules de M. Tollens. Les valeurs de ΔK, déduites par M. Tammann d'autres phénomènes, donnent pour cette grandeur 23,4, valeur bien plus grande que la valeur ici trouvée.

4. Nous pouvons d'autre part soumettre la théorie de M. Tammann à une autre épreuve, en nous servant des déterminations de M. Farnsteiner [1]), relatives aux variations du pouvoir de rotation spécifique, quand on ajoute un sel inactif. Comme nous connaissons d'après les observations et d'après l'hypothèse de M. Tammann, la variation de $\Delta \gamma/\gamma$ qui correspond à $\Delta K = 100$, nous pouvons calculer ΔK dans divers cas

[1]) Farnsteiner, Ueber die Einwirkung einiger anorganischen Salze auf das optische Drehungsvermögen des Rohrzuckers. Diss. Jena 1890.

observés par M. FARNSTEINER, et comparer ces valeurs à celles que M. TAMMANN déduit d'autres phénomènes.

Cette comparaison conduit à des résultats réunis dans le tableau suivant. Dans ce tableau

A représente les valeurs de $\Delta\,\gamma/\gamma$ pour $\Delta\,K = 100$, trouvées ci-dessus.

B „ „ „ „ $\Delta\,\gamma$, déduites des déterminations de M. FARNSTEINER relatives à l'addition de 1 partie en poids de sel à n parties d'eau.

C représente les valeurs de $\Delta\,\gamma/\gamma$ qui en résultent.

$\Delta\,K$ „ l'augmentation de pression interne, qui résulte des observations dans le cas de l'addition citée ci-dessus.

$\Delta\,K_T$ représente les valeurs de cette grandeur déduites des nombres trouvés par M. TAMMANN par d'autres voies.

	c	A	B	n	C	$\Delta\,K$	$\Delta\,K_T$
Na Cl	9,48	— 0,00181	1,42	9,93	— 0,0213	1120	1090
	18,70	166	3,01	4,73	452	2720	2030
K Cl	9,48	— 0,00181	1,04	9,93	— 0,0156	862	636
	18,70	166	2,06	4,73	309	1960	1150
Ba Cl_2	9,48	— 0,00181	0,39	9,93	— 0,00584	323	526
	18,70	166	0,57	4.73	855	515	990
Ca Cl_2	9,48	— 0,00181	1,13	9,93	— 0,0169	934	1140
	18,70	166	2,38	4,73	357	2150	2400

La concordance est satisfaisante pour quelques sels; pour d'autres au contraire on trouve des écarts sensibles.

En résumé, nous conclurons que lors des variations que subit le pouvoir de rotation spécifique par la pression, le changement de concentration et l'addition d'un sel inactif, il y a en jeu du phénomènes plus compliqués que la théorie de N. TAMMANN n'est capable d'expliquer.

RECHERCHES SUR LE POIDS MOLÉCULAIRE DU SOUFRE SUIVANT LA MÉTHODE DU POINT D'ÉBULLITION

PAR

L. ARONSTEIN et S. H. MEIHUIZEN.

En mars 1896 parut dans *l'American Chemical Journal*, vol. 18, n° 3, un mémoire sur le poids moléculaire du soufre, dont les auteurs étaient MM. W. R. ORNDORFF et G. L. TERRASSE. Ces deux chimistes ont entrepris de longues recherches expérimentales dans le but de déterminer le poids moléculaire en question à des températures très diverses et dans des solutions variées, et en appliquant tant la méthode du point d'ébullition que celle du point de congélation.

Vers la même époque, l'un d'entre nous s'occupait de recherches analogues, qui toutefois l'avaient conduit à des résultats différents de ceux de MM. ORNDORFF et TERRASSE. Comme en outre ces derniers résultats s'écartent de ceux de M. BECKMANN (*Zeitschr. f. physik. Chem.* Bd. 4, p. 266), ainsi que des résultats de M. SAKURAI (*Journ. Chem. Soc.* vol. 61, p. 989) et de M. HELFF (*Zeitschr. f. physik. Chem.* Bd. 12, p. 196), nous nous proposâmes de continuer nos recherches, et de répéter nos déterminations avec toutes les précautions possibles.

Les résultats de ces recherches sont rapportés ci-dessous, surtout parce qu'ils diffèrent complètement des principaux résultats de MM. ORNDORFF et TERRASSE, notamment que le poids moléculaire du soufre, aux températures inférieures à son point de fusion, s'exprimerait par la formule moléculaire S_9, et au-dessus de son point de fusion par la formule moléculaire S_8; qu'ensuite le poids moléculaire du soufre, quand on se sert de monochlorure de soufre comme dissolvant, devrait correspondre à la formule S_2.

Nous croyons également avoir réussi, sinon partout, du moins dans bien des cas, à découvrir les causes des résultats divergents de MM. Orndorff et Terrasse.

Description de l'appareil.

Nous avions commencé nos déterminations au moyen de l'appareil bien connu de M. Beckmann, dans lequel le liquide bouillant est enveloppé d'un manteau de vapeur. Nous avons fait avec cet appareil une série de déterminations, prenant le sulfure de carbone comme dissolvant. Le lecteur est prié de consulter les tableaux 1 et 2 qui suivent et les tracés graphiques qui s'y rapportent (Pl. I, figs. 1 et 2), dans lesquels la teneur pour cent en soufre est prise comme abscisses et les poids moléculaires, calculés au moyen de l'élévation du point d'ébullition, comme ordonnées. Quelques résultats des expériences y sont donnés, pour servir d'exemple de leur marche très irrégulière, et montrer que, suivant ces expériences, le poids moléculaire pour une dilution égale à l'infini varie entre les limites 270 et 250.

1. Soufre dans le sulfure de carbone (point d'ébullit. 46,40—46,50 sous 764 mm.)
   Grammes de dissolvant: 32,0.
   Elévation moléculaire: 23,75.

Soufre total %	Elévation totale de temp.	Poids moléc. calc.
0	—	—
0,5416	0,055	233,9
1,1050	0,098	267,8
1,5956	0,138	274,6
2,2100	0,200	262,4
2,8600	0,244	278,4
3,5280	0,295	284,0
4,0281	0,340	281,4

2. Soufre dans le sulfure de carbone (point d'ébullit. 46,40—46,50 sous 764 mm.)
Grammes de dissolvant: 27,25.
Elévation moléculaire: 23,75.

Soufre total %	Elévation totale de temp.	Poids moléc. calc.
0	—	—
1,1126	0,094	281,1
2,1013	0,177	281,1
3,1305	0,273	272,3
4,2260	0,372	269,4
5,3185	0,458	276,3
6,5000	0,554	278,6
7,6267	0,646	280,4
8,6659	0,728	282,7
9,7740	0,814	285,2
10,8710	0,902	286,2

Parmi les causes de l'irrégularité observée, il y en avait une immédiatement évidente. Quand on a affaire à une substance, dont le poids moléculaire est aussi élevé que celui du soufre, et chez laquelle l'élévation du point d'ébullition est donc relativement faible, des erreurs minimes ont une grande influence sur le résultat. Or il y a une source d'erreurs dont l'influence ne peut être négligée, tout au moins dans nos climats, c'est la variabilité souvent considérable de la hauteur barométrique.

Nous avons à diverses reprises observé des différences de 4 mm. dans la hauteur barométrique, au début et à la fin d'une série d'expériences. Souvent les modifications n'étaient pas continues, mais alternativement positives et négatives. Or une différence de 4 mm. de mercure dans la pression barométrique correspond à une différence de 0,16 degrés dans le point d'ébullition, une valeur qui chez le soufre tout au moins peut avoir une grande influence sur le résultat.

Nous avons donc décidé de nous servir comme contrôle d'un second appareil de Beckmann, rempli du dissolvant seul, de lire chaque fois la hauteur du thermomètre dans les deux appareils, et de prendre la différence des deux lectures pour base de nos calculs.

Deux séries de déterminations furent encore faites par cette méthode

avec le sulfure de carbone. Les résultats en sont donnés dans les tableaux 3 et 4 et les tracés graphiques qui s'y rapportent. (Pl. I, figs. 3 et 4).

3. Soufre dans le sulfure de carbone (point d'ébull. 46,40—46,50 sous 764 mm.)
Grammes de dissolvant: 34,0.
Elévation moléculaire: 23,75.

Soufre total %	Temp. premier appareil.	Temp. appareil contrôle.	Elévation totale de tempér.	Poids molécul. calc.
0	0,980	4,588	—	—
0,868	1,043	4,580	0,071	290,3
1,748	1,101	4,576	0,133	312,1
2,676	1,156	4,543	0,221	287,6
3,572	1,232	4,532	0,308	275,4
4,363	1,303	4,533	0,378	274,1
5,280	1,375	4,521	0,462	271,4
6,211	1,450	4,517	0,541	272,7
7,092	1,522	4,517	0,613	274,8
7,973	1,592	4,512	0,688	275,2
8,896	1,658	4,505	0,761	277,6
10,623	1,791	4,495	0,904	279,1
12,419	1,930	4,490	1,084	281,4
14,190	2,056	4,482	1,182	285,1
16,026	2,198	4,491	1,315	289,4
17,794	2,318	4,497	1,435	294,5
19,595	2,446	4,487	1,567	297,0
21,373	2,558	4,478	1,688	300,7

4. Soufre dans le sulfure de carbone (point d'ébull. 46,40—46,50 sous 764 mm.)
Grammes de dissolvant: 38,28.
Elévation moléculaire: 23,75.

Soufre total %	Temp. premier appareil.	Temp. appareil contrôle.	Elévation totale de temp.	Poids molécul. calc.
0	0,950	4,513	—	—
0,806	1,018	4,508	0,073	262,1
1,600	1,064	4,488	0,139	273,4
2,411	1,130	4,479	0,214	267,5
3,140	1,195	4,478	0,280	266,3
3,957	1,270	4,480	0,353	266,2
5,605	1,407	4,470	0,500	266,2
7,183	1,558	4,478	0,643	265,3
8,780	1,689	4,484	0,768	271,5
10,430	1,823	4,483	0,903	274,4
11,860	1,947	4,497	1,013	278,1
13,470	2,069	4,492	1,140	280,7
15,830	2,238	4,490	1,311	286,8

Bien que les deux tableaux et les graphiques conduisent à un poids moléculaire, voisin pour une dilution égale à l'infini de 256, les écarts, surtout au début, et chez les solutions très diluées, étaient encore très considérables. Nous avons rencontré quelque chose d'analogue chez les déterminations du poids moléculaire du soufre dans le benzol, donc nous ne communiquerons pas les résultats en détail.

Nous nous contenterons de rapporter, que non seulement les résultats d'une seule expérience à des concentrations différentes offrent de grands écarts, mais qu'en outre il y a des différences dans le résultat définitif de la détermination du poids moléculaire pour une dilution infiniment grande; cette valeur varie entre 240 et 280. Ceci montre à l'évidence que des erreurs importantes doivent encore à présent avoir troublé la marche des expériences.

C'est pourquoi nous nous sommes décidés à faire usage de la méthode tout spécialement recommandée dans ces derniers temps par M. Beck-

MANN (*Zeitschr. f. physik. Chem.* Bd. 21, p. 245), et qui consiste à se servir, au lieu d'un manteau de vapeur, d'un manteau d'air. Nous avons pour la même raison rempli l'appareil à ébullition des tétraèdres de platine également recommandés par le même auteur.

Nous avons cru pouvoir remédier encore à un défaut des appareils consistant en ce que le liquide condensé dans le réfrigérant vient en contact en redescendant avec le thermomètre, et peut ainsi donner lieu à des irrégularités. Partant de la même idée, M. HARRY C. JONES (*Amer. Chem. Journ.* juillet 1897) a protégé le thermomètre au moyen d'un manteau de platine contre l'influence du dissolvant condensé. Nous croyons cependant que nos modifications apportées à l'appareil dès 1896 conduisent au but d'une manière plus simple et moins dispendieuse.

Nous nous sommes proposés en même temps de rendre possible dans notre appareil l'emploi de liquides qui attaquent le liége, tels que le monochlorure de soufre; et de simplifier sa construction de manière à la permettre aisément dans le laboratoire même. Nous avons donné ensuite, à l'exemple de MM. ORNDORFF et CAMERON, (*Zeitschr. f. physik. Chem.* Bd. 17, p. 637), une grande longueur à l'appareil d'ébullition, plus grande même que ces auteurs n'ont fait, si bien que le thermomètre était plongé dans l'appareil jusqu'à l'armature métallique de son bout supérieur.

La figure 38, Pl. IV, donne une image de l'appareil dont nous nous sommes servis. Nous n'avons pas dessiné le bec. Comme enveloppe d'air nous avons le plus souvent fait usage, comme on le voit indiqué dans la figure par les lettres *a* et *b*, de deux cylindres de verre glissés l'un dans l'autre; parfois aussi, surtout dans les expériences avec le monochlorure de soufre, d'un cylindre unique, l'espace entre le cylindre et le bouilleur étant rempli de fibres d'asbeste.

Le bouilleur *A* avait une longueur de 520 mm., sa portion cylindrique un diamètre interne de 32 mm., et la boule qui le termine un diamètre de 38 mm. En *c* s'embranchait latéralement un tube *E*, à une distance d'environ 200 mm. du fond de l'appareil.

Ce tube latéral avait 450 mm. de long et un diamètre interne de 15 mm. Il était entouré d'un réfrigérant de Liebig en verre *F*. Dans le bouilleur plongeait un cylindre de verre *B*, maintenu en place par un bouchon de liége *d*; ce dernier était revêtu au besoin d'une couche d'asbeste pour le protéger contre l'attaque des vapeurs corrosives. L

cylindre *B* plongeait dans le liquide jusqu'au dessous du réservoir du thermomètre, et présentait en divers endroits dans sa paroi des dépressions ou des saillies. Les saillies *e* servaient à assurer la position verticale du cylindre dans le bouilleur, les dépressions *f* maintenaient dans la verticale le thermomètre *C*. Ce dernier était fixé dans le tube *B* au moyen d'un bouchon de liége, également enveloppé d'asbeste au besoin. Il y avait de plus dans le cylindre en deux endroits des orifices *g*, mettant en communication l'espace rempli de vapeur du cylindre et le bouilleur. L'appareil d'ébullition entier reposait sur un anneau *h*. Sur cet anneau était mis l'anneau en cuivre *i* d'un bain-marie, et là-dessus une toile de fil de nickel *k*, recouvrant la partie inférieure de la boule. Sur cette toile métallique reposait une plaque d'asbeste *l* percée d'une ouverture circulaire, livrant exactement passage à la boule de l'appareil, cette boule étant recouverte d'une petite plaque d'asbeste *o*. Sur la plaque *l* se trouvait une toile de fil de cuivre *m* également percée, et là-dessus une nouvelle plaque d'asbeste *n*. Ces plaques supportaient les cylindres de l'enveloppe d'air; elles empêchaient en même temps l'ascension dans ces cylindres des gaz de combustion.

L'introduction de la substance dans le liquide avait lieu au moyen d'une petite cuiller de platine *p*, scellée dans un long tube de verre *q*. En introduisant cette cuiller dans le tube latéral, on pouvait amener la substance jusqu'en *c*, et la laisser tomber dans le liquide en renversant la cuiller. On empêche ainsi que des portions de substance restent adhérentes au tube latéral et ne passent dans le bouilleur qu'entraînées par le liquide refluant. Nous nous sommes servis pour la lecture d'une loupe. L'expérience nous a appris que cela peut se faire avec la même précision et bien plus rapidement que si l'on fait usage d'une lunette. Le petit marteau électrique, recommandé par MM. ORNDORFF et CAMERON, pour frapper sur le thermomètre, nous paraît également une complication inutile; il suffit d'un ou deux chocs au moyen d'un couteau sur la tête métallique du thermomètre immédiatement avant la lecture. Quant au thermomètre lui-même c'était l'instrument bien connu de M. BECKMANN.

Comme matière de remplissage nous avons choisi les tétraèdres de platine recommandés par M. BECKMANN, dont nous avons généralement pris 20 grammes, et auxquels nous avons ajouté 20 grammes de platine sous la forme de plaques minces irrégulières.

Dans toutes les déterminations nous avons fait usage de soufre puri-

fié avec un soin extrême. Tous les dissolvants furent également purifiés avec soin, et, à moins qu'on n'en trouve la mention spéciale, jamais nous n'en avons employé que la portion distillant à température constante.

Pour mettre notre appareil à l'épreuve, nous avons fait une détermination du poids moléculaire du stilbène, avec le toluol comme dissolvant.

Les résultats, mentionnés au tableau 5, et illustrés par le graphique 5 de la pl. I, sont très satisfaisants.

5. Stilbène dans le toluol (point d'ébull. 110,3—110,4 pour 756 mm.)
Grammes de dissolvant: 42,98.
Elévation moléculaire: 35.

Stilbène total %	Temp. premier appareil.	Temp. appareil contrôle.	Elévation totale de temp.	Poids moléc. calc.
0	0,518	1,718	—	—
1,045	0,714	1,719	0,195	187,6
1,859	0,869	1,721	0,348	186,9
2,656	1,015	1,723	0,492	189,0
3,855	1,224	1,724	0,700	192,7
5,097	1,448	1,730	0,918	194,3
6,205	1,635	1,731	1,104	196,6
7,537	1,864	1,733	1,331	198,2

Le poids moléculaire du stilbène est = 180.

L'appareil a dans le cours entier de nos recherches complètement répondu à notre attente; nous devons seulement observer qu'il s'écoule un temps plus long avant que les lectures soient constantes que dans l'ancien appareil de M. Beckmann.

Soufre dans le sulfure de carbone.

L'appareil ci-dessus décrit nous a servi, avec le concours d'un appareil de contrôle, à quelques déterminations nouvelles au moyen d'une

solution de soufre dans le sulfure de carbone. Les résultats en sont rassemblés dans les tableaux 6 et 7, auxquels se rapportent aussi les figs. 6 et 7, Pl. I.

Le résultat auquel nous sommes arrivés, c'est que le poids moléculaire du soufre, pour une dilution infiniment grande, est égal à 254 et 256; cela correspond donc à la formule moléculaire S_8, et concorde avec les recherches plus anciennes, rappelées ci-dessus, de MM. Beckmann et Sakurai. Nous devons cependant appeler l'attention sur le fait que les déterminations exécutées à faible concentration conduisent à un poids moléculaire trop élevé; cette remarque s'applique également aux résultats plus anciens obtenus au moyen de l'appareil de Beckmann.

6. Soufre dans le sulfure de carbone (point d'ébull. 45,7—45,8 sous 750 mm.)
Grammes de dissolvant: 63,36.
Elévation moléculaire: 23,75.

Soufre total %	Temp. premier appareil.	Temp. appareil contrôle.	Elévation totale de temp.	Poids moléc. calc.
0	0,990	0,530	—	—
0,681	1,050	0,530	0,060	269,4
1,359	1,103	0,527	0,116	278,2
2,011	1,167	0,528	0,179	266,9
2,977	1,260	0,530	0,270	261,8
3,962	1,350	0,530	0,360	261,4
4,968	1,450	0,540	0,450	262,2
5,881	1,523	0,533	0,530	263,5
6,842	1,610	0,534	0,616	263,8
8,181	1,720	0,533	0,727	267,3
10,250	1,884	0,530	0,894	272,2
13,670	2,150	0,530	1,160	279,9

7. Soufre dans le sulfure de carbone. (point d'ébull. 45,7—45,8 sous 750 mm.)
Grammes de dissolvant: 63,4.
Elévation moléculaire: 23,75.

Soufre total %	Temp. premier appareil.	Temp. appareil contrôle.	Elévation totale de temp.	Poids moléc. calc.
0	0,960	0,522	—	—
4,222	1,335	0,533	0,364	275,4
7,257	1,599	0,526	0,635	271,4
10,02	1,820	0,520	0,862	276,1
12,99	2,050	0,517	1,095	281,7
16,03	2,274	0,513	1,323	288,0
19,23	2,490	0,505	1,547	295,2
22,11	2,685	0,500	1,747	300,6
24,55	2,846	0,498	1,910	305,3
26,91	2,993	0,491	2,064	309,6

Bien qu'il soit clair que les erreurs faites lors de la détermination du point d'ébullition et pour une cause quelconque, doivent se faire sentir le plus avec les solutions de faible concentration, il est cependant remarquable que ces écarts sont tous dirigés dans le même sens, que l'élévation du point d'ébullition est toujours trop faible, et par conséquent le poids moléculaire trop fort. Nous ferons donc remarquer qu'il y avait une cause perturbatrice, consistant probablement en ce que, en dépit de ce que l'appareil d'ébullition était rempli de 40 grammes de platine, il y avait cependant encore un ralentissement dans l'ébullition du dissolvant pur et des solutions faiblement concentrées. Ce ralentissement disparaissait, comme le montrait l'écume recouvrant le liquide en ébullition, du moment que ce dernier renfermait en dissolution une quantité suffisante de soufre. Peut-être ce ralentissement était-il provoqué par les parois de verre de l'appareil; nous avons donc tâché de le supprimer par l'addition d'un agitateur de fil de platine épais, mobile dans le sens vertical le long des parois de l'appareil.

8. Soufre dans le sulfure de carbone. (point d'ébull. 46,3—46,3 sous 766 mm.)
Grammes de dissolvant: 63,71.
Elévation moléculaire: 23,75.

Soufre total %	Temp. premier appareil.	Temp. appareil contrôle.	Elévation totale de temp.	Poids moléc. calc.
0	1,108	0,721		
0,742	1,180	0,725	0,068	259,2
1,458	1,238	0,724	0,127	272,7
2,456	1,331	0,726	0,218	267,5
5,731	1,630	0,729	0,514	264,8
7,325	1,770	0,728	0,655	265,6
9,805	1,978	0,728	0,863	269,8
13,510	2,267	0,732	1,148	279,6
17,140	2,542	0,741	1,414	287,8

8*a*. Soufre dans le sulfure de carbone.

Les températures mentionnées dans ce tableau, pour l'appareil de contrôle comme pour le premier appareil, ont été lues directement après l'agitation dans ce premier appareil.

Soufre total %	Temp. premier appareil.	Temp. appareil contrôle.	Elévation totale de temp.	Poids moléc. calc.
0	1,100	0,725	—	—
0,742	1,172	0,725	0,072	244,8
1,458	1,232	0,720	0,135	256,5
2,456	1,331	0,726	0,230	253,5
5,731	1,629	0,728	0,526	258,8
7,325	1,770	0,729	0,666	261,2
9,805	1,978	6,728	0,875	266,1
13,510	2,267	0,732	1,160	276,7
17,140	2,542	0,741	1,426	285,4

Ainsi que le montrent les tableaux 8 st 8*a*, avec les figures correspondantes de la pl. I, l'agitation eut réellement l'effet désiré. Le point d'ébullition descendit chez le sulfure de carbone pur de 0,012°; cette dépression ne fut plus que de 0,008° après introduction de la première portion de soufre, et il n'y eut aucune modification du moment que la quantité de soufre dépassa 2 %. Ces phénomènes ont été fréquemment constatés; chaque fois nous avons reconnu que pendant l'agitation du liquide, soit sulfure de carbone pur, soit solution très diluée de soufre, le point d'ébullition descend. Au contraire, du moment que l'on cesse d'agiter, le thermomètre retourne lentement à sa position primitive. Ce qui permet de reconnaître que l'on n'a pas affaire ici à un refroidissement provoqué par l'agitation avec le platine, c'est surtout que l'on n'observe pas de modification de température dans une solution plus concentrée. Nous ferons toutefois remarquer immédiatement que chez le toluol, qui n'offre pas le même genre de perturbations, on provoque par l'agitation une élévation du point d'ébullition il est vrai très-minime, ne dépassant guère 0,002 à 0,003°. A quoi faut-il attribuer ceci? C'est ce que nous ne pouvons soupçonner. Mais si cette perturbation ne disparaît pas complètement quand on tient compte dans les calculs de l'agitation, le tableau 8*a* montre cependant qu'elle est ramenée à une valeur beaucoup plus faible.

MM. Orndorff et Terrasse semblent avoir également rencontré ces difficultés lors de leurs expériences. Ils ont tâché de les éviter en commençant d'emblée par de fortes concentrations: dans leur première détermination par une concentration de 3,36 %, dans la deuxième de 4,71 % et dans la troisième de 7,50 %.

Dans les observations rapportées dans le tableau 7 nous avons suivi l'exemple de ces auteurs, mais ici encore nos résultalts, de même que dans les expériences restantes, furent en moyenne trop bas de 32 unités de poids atomique. Nous ferons remarquer que dans ces expériences fut atteinte une concentration de 26 % de soufre, et que la courbe représentant les résultats offre jusqu'à cette concentration un trajet régulier.

Soufre dans le benzol.

Nous avons fait au moyen de notre appareil 4 observations, dont

les résultats sont rapportés dans les tableaux 9, 10, 11 et 12, et les figures correspondantes des pl. I et II. Nous avons trouvé successivement comme poids moléculaire pour une dilution infinie 256, 266, 256 et 246.

9. Soufre dans le benzol (point d'ébull. 78,9—79,0 sous 747 mm.)
Grammes de dissolvant: 43,8.
Elévation moléculaire: 26,7.

Soufre total %	Temp. premier appareil.	Temp. appareil contrôle.	Elévation totale de temp.	Poids moléc. calc.
0	0,761	1,719	0	—
0,600	0,813	1,700	0,071	225,6
1,700	0,903	1,689	0,172	263,9
2,854	0,999	1,677	0,280	272,1
3,955	1,088	1,666	0,380	277,9
5,128	1,184	1,663	0,479	285,8
6,202	1,272	1,662	0,568	291,5
7,308	1,372	1,670	0,660	295,7
8,413	1,470	1,688	0,740	303,6
9,564	1,569	1,703	0,824	309,9
10,703	1,680	1,732	0,906	315,4
11,865	1,812	1,787	0,983	322,3
13,500	1,945	1,841	1,062	340,1
15,645	1,962	1,859	—	—

10. Soufre dans le benzol (point d'ébull. 78,9—79,0 sous 747 mm.)
Grammes de dissolvant: 43,8.
Elévation moléculaire: 26,7.

Soufre total %	Temp. premier appareil.	Temp. appareil contrôle.	Elévation totale de temp.	Poids moléc. calc.
0	1,260	2,240	—	—
1,156	1,360	2,239	0,101	305,6
2,282	1,485	2,248	0,217	280,7
3,408	1,591	2,252	0,319	285,2
5,104	1,746	2,257	0,469	290,6
6,696	1,885	2,262	0,603	296,5
8,571	2,031	2,264	0,747	306,3
10,270	2,153	2,265	0,868	316,0
11,880	2,270	2,272	0,978	324,3
13,530	2,360	2,281	1,059	341,0

11. Soufre dans le benzol (point d'ébull. 78,9—79,0 sous 747 mm.)
Grammes de dissolvant: 43,77.
Elévation moléculaire: 26,7.

Soufre total %	Temp. premier appareil.	Temp. appareil contrôle.	Elévation totale de temp.	Poids moléc. calc.
0	1,603	2,582	—	—
1,187	1,722	2,586	0,115	275,7
2,343	1,841	2,587	0,233	268,5
3,509	1,957	2,593	0,343	273,2
4,814	2,076	2,599	0,456	281,9
6,571	2,231	2,600	0,610	287,6
8,311	2,377	2,607	0,749	296,3
9,921	2,512	2,613	0,878	301,7
11,695	2,600	2,615	0,964	324,0

12. Soufre dans le benzol (point d'ébull. 78,9—79,0 sous 747 mm.)
Grammes de dissolvant: 44,01.
Elévation moléculaire: 26,7.

Soufre total %	Temp. premier appareil.	Temp. appareil contrôle.	Elévation totale de temp.	Poids moléc. calc.
0	1,395	2,417	—	—
0,961	1,499	2,422	0,099	259,2
1,968	1,610	2,427	0,205	256,3
3,395	1,747	2,426	0,343	264,3
4,908	1,893	2,431	0,484	270,7
6,277	2,019	2,437	0,604	277,5
7,674	2,140	2,443	0,719	285,0
9,029	2,250	2,445	0,827	291,5

MM. Orndorff et Terrasse ont fait cinq séries d'observations, dont les résultats diffèrent complètement des nôtres. Ainsi que le montrent les cinq tracés graphiques I—V (voir pl. II) empruntés à la p. 187 de leur mémoire, ces résultats présentent également entre eux de grandes divergences. Néanmoins le résultat final pour le poids moléculaire du soufre, à une dilution infinie, correspond dans toutes les expériences à la formule S_9, ce qu'il faudra attribuer surtout à ce que les courbes ont été menées d'une façon qui n'est pas absolument exempte d'arbitraire. Cela est évident quand au lieu de réunir les cinq observations en un seul graphique on exprime graphiquement chacune des cinq séries à part, comme nous l'avons fait dans les cinq figures ci-jointes.

Soufre dans le toluol.

Avec le soufre et le toluol nous avons entrepris deux séries d'observations. Les résultats en sont rapportés dans les tableaux 13 et 14 et les graphiques correspondants de la pl. II. Ces résultats qui pris à part ne laissent rien à désirer sous le rapport de la régularité, sont surprenants en ce que le poids moléculaire trouvé pour une dilution infinie fut de 218 et 228 respectivement, ce qui plaide plutôt en faveur de la formule S_7 que de la formule S_8.

Bien que le point d'ébullition du toluol soit situé au-dessus du point de transformation du soufre rhombique en soufre monoclinique, et malgré que, comme nous le verrons ci-après, le xylol nous donne des résultats analogues, nous croyons toutefois dangereux d'en conclure, surtout quand on tient compte des résultats obtenus avec la naphtaline, que la transformation en question serait accompagnée d'une apparition de molécules S_7.

13. Soufre dans le toluol (point d'ébull. 110,3—110,4 sous 756 mm.)

Grammes de dissolvant: 43,16.

Elévation moléculaire:

Soufre total %	Temp. premier appareil.	Temp. appareil contrôle.	Elévation totale de temp.	Poids moléc. calc.
0	— 0,046	1,141	—	—
0,394	+ 0,016	1,141	0,062	222,2
0,765	0,061	1,128	0,120	223,0
1,744	0,208	1,127	0,268	227,7
2,666	0,320	1,110	0,397	235,1
3,671	0,429	1,088	0,528	243,3
4,658	0,545	1,089	0,643	253,5
5,600	0,641	1,072	0,756	259,3
6,420	0,721	1,059	0,849	264,7
7,387	0,826	1,055	0,958	269,9
8,898	0,975	1,046	1,116	279,1
11,530	1,225	1,040	1,372	294,1

14. Soufre dans le toluol (point d'ébull. 111,0—111,2 sous 766 mm.)
Grammes de dissolvant: 43,05.
Elévation moléculaire: 35.

Soufre total %	Temp. premier appareil.	Temp. appareil contrôle.	Elévation totale de temp.	Poids moléc. calc.
0	0,519	1,710	—	—
1,006	0,670	1,710	0,151	233,2
1,947	0,810	1,715	0,286	238,3
2,900	0,934	1,715	0,410	247,5
3,867	1,057	1,713	0,535	253,0
4,848	1,177	1,714	0,654	259,4
5,815	1,289	1,718	0,762	267,1
7,287	1,452	1,719	0,924	276,0
9,362	1,666	1,712	1,145	286,2
12,030	1,925	1,711	1,405	299,7

Des résultats complètement divergents furent obtenus par MM. Orndorff et Terrasse. Ces résultats sont de nouveau très irréguliers et ne concordent nullement entre eux. En construisant très arbitrairement leurs courbes, ils arrivent à ce résultat que le soufre doit avoir même à la température d'ébullition du toluol, température encore inférieure au point de fusion du soufre, la formule moléculaire S_9. Leur représentation graphique (l. c. p. 183) montre, surtout quand on la partage en trois portions, le phénomène très étrange que la concentration croissante produit dans deux des trois expériences l'effet inverse de ce que l'on observe habituellement. C'est-à-dire que le poids moléculaire diminue au lieu d'augmenter avec la concentration et que les courbes descendent au lieu de monter. Si, comme dans le cas du sulfure de carbone, on n'avait pas tenu compte des solutions faiblement concentrées, on aurait tout au moins dans deux des trois séries d'observations obtenu un poids moléculaire, qui se rapproche davantage de la formule S_8.

Soufre dans le métaxylol.

Les trois séries d'observations, faites avec une solution du soufre

dans le métaxylol, sont rapportées dans les tableaux 15, 16 et 17, et les graphiques correspondants de la pl. III.

15. Soufre dans le métaxylol (point d'ébull. 139—139,5 sous 762 mm.)
Grammes de dissolvant: 43,03.
Elévation moléculaire: 43,2.

Soufre total %	Temp. premier appareil.	Temp. appareil contrôle.	Elévation totale de temp.	Poids moléc. calc.
0	1,853	1,752	—	—
0,998	2,041	1,762	0,178	237,3
2,041	2,232	1,772	0,359	245,6
3,048	2,412	1,779	0,532	247,5
4,476	2,642	1,803	0,738	262,0
5,880	2,861	1,816	0,944	269,1
8,522	3,230	1,840	1,289	285,6

16. Soufre dans le métaxylol (point d'ébull. 139—139,5 sous 762 mm.)
Grammes de dissolvant: 43,11.
Elévation moléculaire: 43,2.

Soufre total %	Temp. premier appareil.	Temp. appareil contrôle.	Elévation totale de temp.	Poids moléc. calc.
0	2,057	1,932	—	—
0,980	2,226	1,929	0,172	246,2
1,967	2,392	1,930	0,337	252,2
3,009	2,560	1,930	0,505	257,4
4,030	2,719	1,932	0,662	263,0
5,030	2,860	1,932	0,803	270,6
5,985	2,996	1,932	0,939	275,3
7,392	3,187	1,934	1,128	283,1
8,933	3,388	1,935	1,328	290,6
11,360	3,680	1,937	1,618	303,2
14,110	3,993	1,937	1,931	315,7

17. Soufre dans le métaxylol (point d'ébull. 139—139,5 sous 762 mm.)
Grammes de dissolvant: 43,35.
Elévation moléculaire: 43,2.

Soufre total %	Temp. premier appareil.	Temp. appareil contrôle.	Elévation totale de temp.	Poids moléc. calc.
0	2,582	2,495	—	—
1,088	2,782	2,497	0,198	237,3
2,162	2,962	2,498	0,377	247,7
3,241	3,131	2,498	0,546	256,4
4,303	3,300	2,498	0,715	260,0
5,389	3,458	2,498	0,873	266,7
6,541	3,621	2,499	1,035	273,0
7,625	3,770	2,500	1,183	278,4

Comme le montrent ces tableaux, les résultats offrent un trajet régulier, et donnent, pour une dilution infinie: 231, 235 et 242, c'est-à-dire des nombres intermédiaires entre ce que réclament les formules S_7 et S_8. Nous ne pouvons toutefois négliger de mentionner que quand on fait bouillir du soufre dans le xylol, on observe un dégagement, très faible il est vrai, d'hydrogène sulfuré. Un papier imprégné d'acétate de plomb, présenté à l'orifice du réfrigérant, se colore au bout de quelques minutes en brun clair. Nous ne croyons pas cependant que cette action puisse troubler sensiblement les déterminations.

MM. Orndorff et Terrasse se voient conduits par leurs expériences à conclure que le poids moléculaire du soufre en solution dans le métaxylol, pour une dilution infinie, correspond à la formule S_8.

Cette conclusion leur paraît importante, parce que le point d'ébullition du xylol est supérieur au point de fusion du soufre; ils pensent pouvoir conclure qu'il y a une différence essentielle entre les molécules du soufre solide, auquel revient la formule S_9, et celles du soufre fondu, dont la formule doit être S_8.

Si l'on compare leurs graphiques relatifs à cette série d'observations (l. c. p. 194), avec les graphiques précédemment mentionnés, on est frappé de ce qu'au lieu de droites, ce sont des courbes qui sont ici

menées. Or si l'on avait ici comme avec le sulfure de carbone simplement tenu compte des résultats obtenus à haute concentration le résultat aurait également été S_9 pour le xylol.

Soufre dans la naphtaline.

Nous avons opéré trois séries d'observations avec une solution de soufre dans la naphtaline; les résultats en sont donnés dans les tableaux 18, 19 et 20; et les graphiques correspondants de la pl. III. Le poids moléculaire du soufre en dilution infinie prend alors les valeurs 237,5; 231,5 et 252,5. Nous ferons toutefois observer que le soufre attaque plus activement la naphtaline que le xylol, ce que l'on reconnaît à la réaction très nette avec l'acétate de plomb. Cependant cette action ne nous paraît pas suffisamment intense pour exercer une grande influence sur les résultats. MM. Orndorff et Terrasse aussi ont fait trois séries d'observations au moyen du même dissolvant, et en ont déduit les poids moléculaires en dilution infinie: 262, 252 et 256,5. Mais ici encore les graphiques, de nouveau des droites, font soupçonner un certain arbitraire; il suffit de jeter un coup d'œil sur la page 191 de leur mémoire.

18. Soufre dans la naphtaline (point d'ébull. 214—214,5 sous 772 mm.)
Grammes de dissolvant: 47,39.
Elévation moléculaire: 60,7.

Soufre total %	Temp. premier appareil.	Temp. appareil contrôle.	Elévation totale de temp.	Poids moléc. calc.
0	4,013	2,207	—	—
1,005	4,258	2,208	0,244	252,4
2,028	4,513	2,209	0,498	247,2
2,997	4,737	2,210	0,721	252,3
3,906	4,942	2,210	0,926	256,0
4,720	5,116	2,211	1,099	260,7
6,015	5,395	2,212	1,377	265,1

19. Soufre dans la naphtaline (point d'ébull. 214—214,5 sous 772 mm.)
Grammes de dissolvant: 49,67.
Elévation moléculaire: 60,7.

Soufre total %	Temp. premier appareil.	Temp. appareil contrôle.	Elévation totale de temp.	Poids moléc. calc.
0	3,631	2,280	—	—
1,022	3,870	2,279	0,240	258,5
1,981	4,086	2,278	0,457	263,2
2,960	4,309	2,277	0,681	263,9
3,893	4,509	2,277	0,881	268,2
4,873	4,719	2,280	1,088	271,9
5,775	4,902	2,282	1,269	276,2
6,733	5,105	2,283	1,471	278,0
7,666	5,293	2,282	1,660	280,3
8,499	5,451	2,280	1,820	283,5

20. Soufre dans la naphtaline (point d'ébull. 214—214,5 sous 772 mm.)
Grammes de dissolvant: 53,47.
Elévation moléculaire: 60,7.

Soufre totale %	Temp. premier appareil.	Temp. appareil contrôle.	Elévation totale de temp.	Poids moléc. calc.
0	3,936	3,520	—	—
0,973	4,166	2,521	0,229	257,8
1,908	4,390	2,527	0,447	259,1
2,892	4,619	2,531	0,672	260,7
3,952	4,854	2,536	0,902	265,9
4,878	5,052	2,538	1,098	269,7
5,658	5,223	2,546	1,261	272,4

Bien que la moyenne de nos observations soit légèrement inférieure à la moyenne des observations de MM. Orndorff et Terrasse, nous croyons cependant pouvoir déduire de nos résultats que le poids moléculaire du soufre au point d'ébullition de la naphtaline correspond à la formule S_8.

Soufre dans le phénol.

MM. Orndorff et Terrasse, qui ont fait ainsi que nous deux séries d'observations avec ce dissolvant, rapportent que, longtemps bouillie, cette solution ne dégage qu'une trace d'hydrogène sulfuré. De plus, d'après ces auteurs, le phénol est extrêmement favorable à la détermination du poids moléculaire, en raison de la lente augmentation de ce dernier quand la concentration s'élève. Cependant, comme le montrent les tableaux 21 et 22, et les graphiques correspondants de la pl. III, nos observations ne s'accordent pas avec cette manière de voir. Le trajet des courbes, dans les deux séries d'observations, offre peu de similitude, ce qui ne nous étonne guère, attendu que pendant l'ébullition il y eut un dégagement d'hydrogène sulfuré, intense en comparaison de celui observé avec le xylol et la naphtaline. Aussi croyons-nous ne devoir accorder aucune signification aux valeurs 213 et 194, obtenues en dilution infinie au moyen de ce dissolvant. Au contraire, les résultats définitifs obtenus par MM. Orndorff et Terrasse s'accordent parfaitement avec ce que réclame la formule S_8.

21. Soufre dans le phénol (point d'ébull. 180—180,3 sous 781,5 mm.)
Grammes de dissolvant: 53,12.
Elévation moléculaire: 30,4.

Soufre total %	Elévation totale de temp.	Poids moléc. calc.
0	—	—
0,910	0,124	223,1
1,752	0,241	220,9
2,544	0,354	218,4
3,383	0,467	220,2
4,201	0,569	224,4
5,168	0,682	230,4
6,163	0,810	231,3

22. Soufre dans le phénol (point d'ébull. 180,0—180,3 sous 781,5 mm.)
Grammes de dissolvant: 51,87.
Elévation moléculaire: 30,4.

Soufre total %	Elévation totale de temp.	Poids moléc. calc.
0	—	—
0,949	0,153	188,5
1,900	0,278	207,7
2,847	0,399	216,9
3,811	0,521	222,3
4,724	0,633	226,9
5,692	0,752	230,1
6,608	0,857	234,4
7,527	0,974	234,9

MM. Orndorff et Terrasse ont fait également quelques observations au moyen du phénétol; ils sont arrivés à des résultats qui, avec ce dissolvant dont le point d'ébullition correspond à 168,3, donnent encore la formule moléculaire S_8. Cependant des expériences préliminaires nous ont appris que le phénétol attaque énergiquement le soufre avec production d'hydrogène sulfuré, de sorte que nous avons renoncé à faire des expériences au moyen de ce dissolvant. Nous n'avons pas réussi à trouver d'autres dissolvants, à point d'ébullition intermédiaire entre ceux du xylol et de la naphtaline, et supérieur à celui de la naphtaline. Les nombreux corps organiques examinés par nous et pris dans des classes très diverses de combinaisons, donnèrent tous avec le soufre tant d'acide sulfhydrique, que nous ne pouvions songer à en faire usage.

Soufre dans le monochlorure de soufre.

Le résultat le plus remarquable des recherches de MM. Orndorff et Terrasse est incontestablement celui-ci, que la molécule de soufre subit en solution dans le monochlorure de soufre, au point d'ébullition de ce dissolvant, une dissociation; sa formule doit alors être représentée par S_2.

Les auteurs insistent sur les difficultés qu'offrent les opérations au moyen de ce dissolvant, et sur les sources d'erreurs résultant de ce que le liége et le caoutchouc sont attaqués par le monochlorure de soufre. On est donc constamment exposé à voir le dissolvant souillé par ces produits de décomposition.

Nous croyons avoir surmonté ces difficultés grâce à notre appareil. Les bouchons sont déjà mieux protégés rien que par la plus grande distance qui les sépare du liquide en ébullition; mais le revêtement d'asbeste vient en outre rendre cette protection si complète, que nous n'avons jamais observé une attaque quelconque du liége. Nous n'avons pas fait usage dans notre appareil de raccords en caoutchouc; d'autre part, l'action de la vapeur d'eau présente dans l'atmosphère était empêchée en reliant l'extrémité du tube latéral à un tube à chlorure de calcium, que nous n'enlevions que momentanément pour introduire de nouvelles portions de matière. Le réfrigérant faisait si bien son office, que même une ébullition prolongée ne nous a jamais fait percevoir même l'odeur du soufre monochloré. Quant à une action sur les muqueuses des yeux et du nez, dont parlent MM. Orndorff et Terrasse, il en était encore beaucoup moins question.

Au cours de la distillation fractionnée, nous avons remarqué, et nous exposerons le fait en détail ci-après, qu'il était impossible d'obtenir un point d'ébullition absolument constant. Nous avons toutefois réussi à obtenir des quantités, suffisantes pour nos expériences, d'un liquide distillant sous 760 mm. entre 135,8 et 136,2°; ce sont ces portions donc nous avons fait usage pour nos premières recherches.

Nous avons cru devoir commencer par nous assurer que le liquide convient réellement à des déterminations de cette nature. Nous avons fait usage à cet effet de la même matière, le triphénylméthane, dont MM. Orndorff et Terrasse avaient fait usage dans le même but. Cependant dans l'application nous rencontrâmes immédiatement la difficulté, que le dissolvant à l'état de pureté ne possédait pas de point d'ébullition constant. Bien qu'il y eût également des écarts en sens opposé, nous pûmes remarquer en général qu'à la longue le point d'ébullition s'élevait d'autant plus que nous faisions bouillir plus longtemps. Le tableau suivant donne un aperçu de l'expérience assez étendue que nous avons acquise sur ce terrain. La première colonne donne le moment de l'observation, la deuxième le point d'ébullition du monochlorure, la troisième le point d'ébullition du toluol dans le second appareil, servant à

contrôler l'influence des variations barométriques; et la quatrième colonne renferme les différences entre les deux lectures du thermomètre, dans les deux appareils, qui auraient dû être sensiblement constantes dans un liquide à point d'ébullition constant. On voit que les différences augmentent, quoique pas à beaucoup près régulièrement, depuis —0,735 jusque +0,541 pendant la durée d'observation de 3 $^1/_2$ heures.

12 h. 9′	0,960	1,695	— 0,735
12 h. 10′	0,960	1,697	— 0,737
12 h. 18′	0,900	1,697	— 0,797
12 h. 20′	0,972	1,697	— 0,725
1 h. 56′	1,450	1,697	— 0,247
2 h. 2′	1,600	1,697	— 0,097
2 h. 30′	1,875	1,694	+ 0,181
2 h. 40′	1,962	1,695	+ 0,267
2 h. 42′	1,990	1,693	+ 0,297
2 h. 47′	1,960	1,695	0,265
2 h. 49′	1,989	1,695	0,294
2 h. 54′	2,048	1,697	0,351
3 h. 0′	2,110	1,690	0,414
3 h. 2′	2,152	1,696	0,456
3 h. 8′	2,071	1,696	0,375
3 h. 10′	2,085	1,696	0,389
3 h. 12′	2,130	1,696	0,434
3 h. 17′	2,258	1,696	0,562
3 h. 19′	2,256	1,696	0,557
3 h. 23′	2,172	1,699	0,473
3 h. 25′	2,212	1,700	0,512
3 h. 29′	2,220	1,700	0,520
3 h. 31′	2,233	1,700	0,533
3 h. 33′	2,247	1,700	0,547
3 h. 34′	2,260	1,700	0,560
3 h. 35′	2,237	1,700	0,537
3 h. 36′	2,241	1,700	0,541

Avec un pareil liquide on ne peut obtenir des résultats numériques méritant quelque confiance que si l'on diminue autant que possible la durée de l'observation. Cette manière d'opérer, également recommandée par MM. Orndorff et Terrasse, nous l'avons suivie ici, et avons obtenu les résultats mentionnés au tableau 23 (fig. 23, Pl. III).

Ces résultats pour le triphénylméthane diffèrent tellement de ce que

fait attendre le poids moléculaire 244, qu'il nous a semblé nécessaire de rechercher spécialement les causes de ce phénomène. Nous soupçonnions déjà dès l'abord qu'il s'agirait d'une action du $S_2\,Cl_2$ sur le triphénylméthane.

23. Triphénylméthane dans le soufre monochloré.
Grammes de dissolvant: 84,34.
Elévation moléculaire: 52,8.

Triphénylméthane total %	Elévation totale de tempér.	Poids moléc. calc.
0	—	—
0,146	0,140	55,05
1,395	0,857	85,92
2,667	1,887	74,63
3,881	2,663	76,94

Cette action devait devenir évidente quand on récupérait le triphénylméthane de la solution. A cet effet, la plus grande quantité du soufre monochloré fut distillée, et la solution concentrée restante versée dans une solution diluée de soude. La substance qui se sépare se distinguait du triphénylméthane tant par son aspect que par ce qu'elle ne fondait plus dans l'eau bouillante. Par recristallisation répétée de la solution dans l'alcool, nous nous sommes procuré des cristaux dont le point de fusion correspond à 160,5°. Or ceci est le point de fusion du triphénylcarbinol, et nous sommes donc autorisés à conclure que grâce à l'action du $S_2\,Cl_2$ sur le triphénylméthane avait pris naissance du chlorure de triphénylméthane, lequel, comme on le sait, passe par ébullition en présence d'eau, et par l'action d'une solution diluée de soude, à l'état de triphénylcarbinol. Comment MM. Orndorff et Terrasse ont-ils obtenu des chiffres exacts, sans rien remarquer d'une pareille action? C'est ce que nous ne pouvons dire.

Malgré que ces résultats ne soient pas encourageants, nous avons cependant, à l'exemple de MM. Orndorff et Terrasse, entrepris des déterminations du poids moléculaire en nous servant de soufre monochloré comme dissolvant. Ce qui nous y a surtout conduits, c'est que

nous ne pouvions reconnaître à première vue, comment le soufre monochloré attaquerait le soufre. Les résultats de ces déterminations sont données dans les tableaux 24, 25, 26, 27, 28 et 29.

Le poids moléculaire du soufre en solution infiniment diluée nous donna, comme le montrent les tracés graphiques, Pl. III et IV, des valeurs encore plus surprenantes que dans les recherches de MM. Orndorff et Terrasse. Nous avons en effet obtenu, dans l'ordre ci-dessus, respectivement 22,5; 15; 8; 20; 147,7 et 14.

24. Soufre dans le monochlorure de soufre (point d'ébull. 135,8—136,2 sous 760 mm.)
Grammes de dissolvant: 83,16.
Elévation moléculaire: 52,8.

Soufre total %	Elévation totale de temp.	Poids moléc. calc.
0	—	—
0,527	1,058	26,31
0,818	1,462	29,55
1,104	1,786	32,63
2,755	3,093	47,03

25. Soufre dans le monochlorure de soufre (point d'ébull. 135,8—136,2 sous 760 mm.)
Grammes de dissolvant: 83,71.
Elévation moléculaire: 52,8.

Soufre total %	Elévation totale de temp.	Poids moléc. calc.
0	—	—
0,185	0,670	14,57
0,415	1,250	17,51
0,652	1,630	21,11
0,863	1,945	23,47
2,074	3,065	35,78
2,779	3,515	41,80

26. Soufre dans le monochlorure de soufre.
Grammes de dissolvant: 83,59.
Elévation moléculaire: 52,8.

Soufre total %	Elévation totale de temp.	Poids moléc. calc.
0	—	—
0,238	1,340	9,37
0,464	2,181	11,23
0,921	3,171	15,34
3,185	5,257	31,99

27. Soufre dans le monochlorure de soufre.
Grammes de dissolvant: 83,67.
Elévation moléculaire: 52,8.

Soufre total %	Elévation totale de temp.	Poids moléc. calc.
0	—	—
0,258	0,558	24,42
1,219	1,700	37,88

28. Soufre dans le monochlorure de soufre.
Grammes de dissolvant: 83,96.
Elévation moléculaire: 52,8.

Soufre ajouté %.	Elévation de tempér.	Poids molécul. calc.	Poids moléc. moyen.
4,264	—	—	
1,155	0,587	103,9	
1,208	0,540	118,2	
1,683	0,848	137,1	
1,611	0,585	145,5	147,7
1,594	0,528	159,4	
1,456	0,472	162,8	
3,313	0,955	183,1	
1,588	0,488	171,8	

Il faut encore remarquer que dans les observations mentionnées dans le tableau 28, nous avons suivi la voie indiquée par MM. Orndorff et Terrasse. Nous avons commencé par dissoudre le soufre dans le soufre monochloré, et par déduire le poids moléculaire sans tenir compte du soufre déjà dissous. Dans le tableau 29 sont rapportés les mêmes résultats, faisant usage des résultats du tableau 25.

L'élévation de température pour le soufre ajouté au début avait été déduite du tableau 25 par extrapolation.

29. Soufre dans le monochlorure de soufre.
Grammes de dissolvant: 83,96.
Elévation moléculaire: 52,8.

Soufre total %	Elévation totale de temp.	Poids moléc. calc.
0	—	—
4,264	4,057	55,50
5,419	4,644	61,61
6,627	5,184	67,50
8,310	5,832	75,24
9,921	6,417	81,64
11,520	6,945	87,55
12,970	7,417	92,33
16,280	8,372	102,7
17,870	8,860	106,5

MM. Orndorff et Terrasse font le calcul de leur résultat d'une manière complètement différente. Pour chaque addition de soufre ils attribuent à la solution la concentration qu'elle aurait si le soufre précédent n'avait pas été ajouté, et ils se servent de l'élévation de température chaque fois trouvée pour calculer le poids moléculaire du soufre, admettant que l'élévation moléculaire du point d'ébullition pour le monochlorure de soufre n'est pas modifiée par le soufre qu'il tient en dissolution. Ils prennent ensuite la moyenne de tous les poids moléculaires calculés, et trouvent ainsi le poids moléculaire 62.

Il n'y a qu'un seul cas où les auteurs croient devoir considérer comme la vraie valeur du poids moléculaire celle obtenue en solution infiniment diluée parce que cette valeur augmente rapidement avec la concentration. Ce poids moléculaire, de 55, résulte d'une série d'observations, dans laquelle ils ont dissout au préalable 13,3588 gr. de soufre dans 210,37 grammes $S_2 Cl_2$ (l. c. p. 201), avant de commencer leurs déterminations du poids moléculaire. Le calcul ordinaire leur donne ici une valeur moyenne de 140. Comment trouvent-ils le nombre 55? C'est ce qu'ils n'expliquent pas autrement.

Dans les tableaux suivants: 30, 31, 32, 33 et 34, sont calculés de

la même manière les résultats de nos expériences, bien que nous trouvons peu exacte cette méthode de détermination du poids moléculaire.

30. Soufre dans le monochlorure de soufre.
Nos résultats du tableau 24 calculés d'après la méthode de MM. Orndorff et Terrasse.

Soufre ajouté %	Elévation de tempér.	Poids molécul. calc.	Poids moléc. moyen.
0	—	—	
0,527	1,058	26,31	
0,291	0,404	38,04	44,4
0,286	0,324	46,57	
1,651	1,307	66,70	

31. Soufre dans le monochlorure de soufre.
Nos résultats du tableau 25, soumis au même calcul.

Soufre ajouté %	Elévation de tempér.	Poids molécul. calc.	Poids moléc. moyen.
0	—	—	
0,185	0,670	14,57	
0,230	0,580	20,91	
0,237	0,380	32,95	40,6
0,211	0,315	35,36	
1,211	1,120	57,10	
0,705	0,450	82,70	

32. Soufre dans le monochlorure de soufre.
Nos résultats du tableau 26, soumis au même calcul.

Soufre ajouté %	Elévation de tempér.	Poids molécul. calc.	Poids moléc. moyen.
0	—	—	
0,238	1,340	9,37	
0,226	0,841	14,18	26,3
0,458	0,990	24,41	
2,264	2,086	57,30	

33. Soufre dans le monochlorure de soufre.
Nos résultats du tableau 27, soumis au même calcul.

Soufre ajouté %	Elévation de tempér.	Poids molécul. calc.	Poids moléc. moyen.
0	—	—	
0,258	0,558	24,41	34,43
0,961	1,142	44,45	

Nous avons inversément soumis au calcul les résultats de MM. Orndorff et Terrasse de la seule manière qui nous semble permise; on consultera à cet égard les tableaux 34, 35 et 36; de même pour les constructions graphiques (voir pl. IV). Il ne nous a pas toutefois été possible de calculer de la même manière le tableau p. 201 de leur mémoire, attendu que celui-ci manquait de données suffisantes. Comme cela était à prévoir, les résultats trouvés pour la dilution infinie, savoir 59, 48 et 46, ne correspondent pas non plus au poids moléculaire admis: 62.

34. Soufre dans le monochlorure de soufre.
Résultats de MM. Orndorff et Terrasse soumis au calcul d'après la méthode ordinaire.

Soufre total %	Elévation totale de temp.	Poids moléc. calc.
0,2248	0,200	59,35
0,7359	0,675	57,56

35. Soufre dans le monochlorure de soufre.
Même observation que ci-dessus.

Soufre total %	Elévation totale de temp.	Poids moléc. calc.
0,4433	0,455	51,44
0,8578	0,795	56,97
1,2828	1,140	59,42
1,6799	1,430	62,03
2,0140	1,681	63,26

36. Soufre dans le monochlorure de soufre.
Même observation que ci-dessus.

Soufre total %	Elévation totale de temp.	Poids moléc. calc.
0,4866	0,504	50,98
0,9007	0,881	53,98
1,3554	1,250	57,25
1,7393	1,533	59,89
2,1350	1,827	61,84

Il nous restait encore à rechercher les causes du fait que le monochlorure de soufre devient impropre comme dissolvant dans les déterminations du poids moléculaire au moyen du point d'ébullition.

S'il y avait une action chimique de cette substance sur le soufre, cela pourrait avoir lieu parce qu'il prend naissance des combinaisons telles que S_3Cl_2, S_4Cl_2, etc.; de la même manière que l'on admet l'existence des combinaisons K_2S, K_2S_2, K_2S_3 K_2S_4 et K_2S_5.

Mais il se pourrait aussi que le S_2Cl_2 ne fût pas tout à fait stable au voisinage de sa température d'ébullition, et partiellement dissocié. Cette dernière hypothèse semblait toutefois écartée par les déterminations de la densité de vapeur du S_2Cl_2, faites par MARCHAND (*Journ. für prakt. Chem. d'*ERDMANN et MARCHAND, Bd. 22, p. 507) et DUMAS (*Ann. de chim. et de phys.* Tome 49, p. 205). Ces auteurs trouvèrent 4,77 et 4,70; 4,72 et 4,76; MARCHAND opérait à 166° et DUMAS à une température qu'il néglige de mentionner. La densité de vapeur théorique est 4,67.

Il ne faut guère s'étonner que la densité de vapeur trouvée et déterminée à une température qui tout au moins chez MARCHAND dépasse si peu le point d'ébullition, soit légèrement supérieure à la valeur calculée. Mais quand nous consultâmes le travail original de DUMAS, les lignes suivantes nous frappèrent: „La densité de sa vapeur est égale à 4,70; c'est le résultat le plus faible qu'on ait observé. Deux expériences ont donné 4,72 et 4,75; mais, en général, il retient quelques traces de soufre qui tendent à élever la densité de sa vapeur et qui deviennent sensibles, obligé comme on l'est d'en évaporer d'assez grandes quantités pour expulser l'air des ballons."

Admettant que l'on soit parti de matériaux purs, ce qui résulte de l'analyse communiquée par les auteurs, ce soufre ne peut avoir pris naissance que par une décomposition, qui il est vrai peut être aussi l'effet de l'humidité. Nous aurons plus tard l'occasion de revenir sur ce phénomène.

Mais s'il y avait eu une dissociation en chlore libre et un polysulfure de chlore, quelle que soit la formule qui doive exprimer ce dernier: S_3Cl_2, S_4Cl_2 ou S_5Cl_2, cette dissociation n'était pas accompagnée d'une modification du nombre des molécules, et devait donc donner pour la densité de vapeur le nombre normal. Nous avons en conséquence cherché les moyens de montrer l'existence de la dissociation, qui nous paraissait encore probable à cause de l'inconstance du point d'ébullition.

Or, déjà dans la distillation fractionnée du $S_2\ Cl_2$ nous avions été frappés du fait que chaque fois, en redistillant une fraction quelconque, les premières portions étaient de couleur foncée, tandis que les dernières restant dans la cornue avaient une teinte jaune pâle. On sait d'autre part que le monochlorure de soufre se fonce par l'action d'un excès de chlore, et prend au contraire une teinte jaune pâle par l'addition d'un excès de soufre; nous sommes partis de là pour tâcher de constater une dissociation éventuelle, par l'étude de la composition des fractions obtenues dans la distillation fractionnée.

Nous avons commencé par fractionner 3,5 kgr. de chlorure de soufre, que nous avions préparés nous mêmes.

Le liquide entra en ébullition à 118°; nous avons obtenu les fractions suivantes:

fraction	I	point d'ébull.	118 —135,6	680	gr.
„	II	„ „	135,6—136,5	1000	„
„	III	„ „	136,5—137,5	983	„
„	IV	„ „	137,5—138,5	450	„

Le résidu bouillant au-dessus de 138,5 s'élevait à 305 gr. La hauteur de la colonne barométrique pendant le fractionnement variait entre 762,4 et 762,8 mm.

Ce résidu fut conservé et le reste soumis à une nouvelle distillation fractionnée; ce qui nous donna:

fraction	I	point d'ébull.	jusque 135,6	840	gr.
„	II	„ „	135,6 –136,5	247	„
„	III	„ „	136,5—137,5	1123	„
„	IV	„ „	137,5—138,5	575	„

et un résidu bouillant au-dessus de 138,5 d'environ 300 grammes. La hauteur barométrique était de 765,7 mm. Le troisième fractionnement sans le résidu nous donna:

fraction	I	point d'ébull.	jusque 135,5	710	gr.
„	II	„ „	135,5—136,5	176	„
„	III	„ „	136,6—137,5	373	„
„	IV	„ „	137,5—138,5	244	„

Le résidu distillant au-dessus de 138,5 s'élevait à 315 gr. Nous avons par inadvertance négligé de noter la hauteur barométrique au cours de cette distillation.

Le quatrième fractionnement du liquide précédent, sans le résidu, nous donna

fraction	I	point d'ébull.	jusque 135,5	825	gr.
„	II	„	„ 135,5—136,5	289	„
„	III	„	„ 136,5—137,5	1010	„
„	IV	„	„ 137,5—138,5	194	„

Le résidu bouillant au-dessus de 138,5 pesait 180 gr.; la hauteur barométrique était 758,8.

Au cinquième fractionnement le liquide commença déjà à distiller à 80°. Voici le résultat:

fraction	I	point d'ébull.	80—135,5	762	gr.
„	II	„ „	135,5—136,5	225	„
„	III	„ „	136,5—137,5	829	„
„	IV	„ „	137,5—138,5	259	„

Le résidu passant au-dessus de 138,5 pesait 163 gr. Les différentes fractions de cette dernière distillation ont été soumises à l'analyse.

La méthode indiquée par MARCHAND et qui consiste à déterminer la quantité de soufre au moyen d'acide nitrique fumant froid, nous donna des résultats peu satisfaisants. De même, il ne nous fut pas possible de faire des dosages de chlore avec une certitude suffisante, quand on mit en contact du monochlorure de soufre avec une solution diluée de soude, et qu'on détermina ensuite dans le liquide obtenu, — renfermant outre du chlorure de sodium, du sulfate de sodium et du sulfure de sodium — la teneur en chlore au moyen de nitrate d'argent. En effet, les méthodes de séparation se montrèrent trop compliquées.

Nous avons donc fait usage de la méthode de CARIUS, consistant à doser le monochlorure de soufre au moyen d'acide nitrique en tubes scellés, et à peser le soufre renfermé dans le liquide obtenu sous forme de sulfate de baryum et le chlore sous forme de chlorure d'argent. Dans les premières analyses le chlore et le soufre ont été dosés dans le même tube; plus tard cependant nous avons cru plus pratique de faire ces

dosages dans deux tubes différents, attendu qu'il est alors possible de chasser l'acide nitrique par évaporation avant le dosage de l'acide sulfurique et aussi avant celui du chlore.

	Chlore trouvé %.	Soufre trouvé %.
fraction I.	58,48	40,96
	58,62	41,15
en moyenne	58,55	41,06
II.	53,21	46,40
	53,30	47,03
en moyenne	53,26	46,72
III.	53,05	46,92
	52,94	46,36
en moyenne	53,00	46,64
IV.	52,85	47,34
	52,81	47,52
en moyenne	52,83	47,43
résidu	46,45	54,67 [1]
	46,75	52,95
en moyenne	46,60	53,81

Comme le $S_2 Cl_2$ pur doit renfermer 52,59 % de chlore et 47,41 % de soufre, seules les portions distillant entre 137,5 et 138,5, c'est-à-dire la quatrième fraction, se montrèrent être du monochlorure de soufre pur. La fraction I au contraire se montra renfermer une bien trop grande quantité de chlore; les fractions I et II renferment également plus de chlore que ne le réclame la formule $S_2 Cl_2$.

La IVe fraction fut fractionnée encore une fois, ce qui donna les résultats suivants:

fraction $IV_{(1)}$	point d'ébull.	130,0—135	(environ 20 gr.)
„ $IV_{(2)}$	„ „	135 —137,8	200 gr.
„ $IV_{(3)}$	„ „	138 —138,3	environ 15 gr.

[1]) Probablement trop fort parce que l'acide nitrique n'avait pas suffisamment été chassé.

La portion $IV_{(1)}$ fut analysée.

	Chlore trouvé %	Soufre trouvé %
fraction $IV_{(1)}$	54,09	46,35
	54,48	45,65
en moyenne	54,24	46,00

Le résidu de la fraction IV fut soumis à une distillation prolongée jusqu'à ce qu'il ne restât plus qu'une petite quantité de liquide dans le ballon; ce liquide déposa en se refroidissant des cristaux de soufre pur. Ceci démontrait que le monochlorure de soufre, répondant suivant l'analyse à la formule $S_2\ Cl_2$, se séparait à la distillation en un produit plus riche en chlore que $S_2\ Cl_2$ et un résidu, laissant en refroidissant des cristaux de soufre pur. Comme les expériences précédentes avaient montré qu'aucune des fractions qui avaient passé à la distillation ne renfermaient un excès de soufre, nous avons tâché de préparer une nouvelle quantité de monochlorure de soufre complètement pur, c'est-à-dire ne renfermant pas de chlore libre. Nous désirions nous en servir pour une nouvelle détermination du poids moléculaire du triphénylméthane, attendu qu'il se pouvait que le chlore libre déjà dissous dans le chlorure de soufre eût provoqué la chloruration du triphénylméthane. A cet effet, dans 500 grammes de chlorure de soufre fut dissous beaucoup de soufre, et cette solution fut de nouveau fractionnée. Nous avons récolté trois fractions:

fraction	I	point d'ébull.		135—139
„	II	„	„	139—140
„	III	„	„	140—142,5.

Dans le ballon reste une solution saturée, qui commence à déposer du soufre. La fraction III fut analysée. Les dosages de soufre, les seuls qui furent faits, donnèrent respectivement 46, 57 et 46, 50 % de soufre; c'est-à-dire, malgré le grand excès de soufre dans le liquide primitif, un déficit de 1 % de soufre.

Nous avons alors tâché de préparer une quantité suffisante de monochlorure de soufre par distillation dans le vide (23 mm.) d'un monochlorure qui tenait en dissolution beaucoup de soufre. Mais ici

encore les premières fractions brunirent, et seules les 5e et 6e fractions offrirent une belle teinte jaune. Une analyse de cette fraction nous donna une teneur en soufre de 47,23 %, c'est-à-dire à peu près la valeur correspondant au $S_2\,Cl_2$ pur.

Nous avons répété avec ce liquide la détermination du poids moléculaire du triphénylméthane; le résultat de ces expériences est rapporté au tableau 37 (fig. 37, Pl. IV), et est, comme on s'en aperçoit, analogue aux résultats précédents. L'étude du triphénylméthane, qui servit à ces expériences, où fut appliquée la même méthode que précédemment, montra que le triphénylméthane avait passé à l'état de chlorure, attendu que nous sommes parvenus à préparer à ses dépens le carbinol avec le point de fusion exact.

37. Triphénylméthane dans le monochlorure de soufre.
Grammes de dissolvant: 76,61.
Elévation moléculaire: 52,8
L'analyse du monochlorure employé nous donna 47,23 % de soufre.

Triphénylméthane total %	Elévation totale de temp.	Poids moléc. calc.
0	—	—
0,140	0,205	36,01
1,059	0,567	98,57
2,082	0,920	119,5
2,998	1,265	125,1

Il était ainsi démontré que le $S_2\,Cl_2$ à son point d'ébullition n'est pas un corps stable, et qu'un de ses produits de dissociation est du chlore. Mais la nature de l'autre produit de dissociation était encore douteuse, soit soufre pur, qui naturellement à cette température devrait être non pas gazeux mais liquide, soit une combinaison chlorée volatile et plus riche en soufre que $S_2\,Cl_2$. Cette dernière hypothèse était peu probable puisque nous n'avions jamais réussi à obtenir parmi les produits de distillation des corps plus riches en soufre que $S_2\,Cl_2$. Nous

avons cependant tâché d'isoler des combinaisons pareilles, au cas où il y en aurait.

Nous nous sommes d'abord appliqués à préparer synthétiquement une combinaison $S_4\ Cl_2$. Dans 135 gr. de chlorure de soufre pur furent introduits 54 gr. de soufre, lesquels furent amenés à se dissoudre en chauffant au bain-marie jusque vers 50°. En se refroidissant la solution, *de couleur jaune,* déposa directement du soufre cristallisé, et le liquide restant, le vase étant plongé dans un mélange réfrigérant, ne donna que des cristaux de soufre. Cette expérience fut répétée, tandis que la solution était portée à l'ébullition dans un appareil à reflux. Nous fûmes frappés d'observer une forte modification de couleur, cette dernière passant du jaune au rouge foncé. Par le refroidissement cette teinte redevint plus claire, mais resta cependant sensiblement plus foncée que chez la solution préparée à 50°. Quand le liquide eût atteint la température ordinaire, et qu'à l'inverse de la solution obtenue à 50^0 il n'y eût pas de cristallisation spontanée du soufre, nous y laissâmes tomber des cristaux de soufre, rhombiques et monocliniques, mais sans parvenir à faire cristalliser le soufre. Ce ne fut qu'au bout d'un long espace de temps (24 heures) que ce liquide déposa également du soufre cristallin.

Comme il se pouvait que nous eûssions affaire à une combinaison, stable à la température d'ébullition du monochlorure de soufre, mais instable à plus basse température, nous avons fait une nouvelle tentative pour contrôler également cette hypothèse. Nous avons distillé dans le vide du monochlorure de soufre saturé de soufre, et analysé les diverses fractions. Les premières fractions renferment trop de chlore; plus tard distille du monochlorure de soufre de la composition exacte, et la dernière fraction qui passe, tandis que le thermomètre dans le liquide s'est élevé jusque 165°, ne renferme pas non plus d'excès de soufre. En refroidissant le ballon, toute la masse se solidifia; c'était du soufre encore chargé d'un peu de monochlorure. Ceci montrait que les combinaisons sulfurées du chlore qui renferment plus de soufre que $S_2\,Cl_2$, si ces combinaisons existent réellement, ne distillent pas dans le vide à une température de 165°.

Les résultats de cette expérience nous en suggérèrent une autre. Du monochlorure de soufre pur fut distillé dans le vide. Sous une pression de 24 mm. la température d'ébullition était d'environ 47°. Les vapeurs furent à présent menées par un tube en *U,* chauffé à 165° dans un bain d'air.

S'il y avait dissociation de $S_2\ Cl_2$ en un polysulfure de chlore et chlore libre, ce polysulfure, fixe à cette température, aurait dû se condenser dans le tube en *U*.

Pareille condensation ne fut pas observée, mais il n'y eut pas non plus de dépôt de soufre. Il est probable que la vitesse avec laquelle les vapeurs traversent le tube en *U* est trop grande pour qu'elles prennent la température du bain d'air.

Nous avons finalement encore soumis du monochlorure à la distillation sous la pression ordinaire. Cette opération fut faite dans un bain d'acide sulfurique, qui avait pris finalement une température de 180°. On continua de chauffer pendant une heure après que la dernière goutte eût passé. Dans le ballon resta une faible quantité de liquide, qui fut soumise à l'analyse.

Celle-ci nous révéla une teneur en soufre de 63,88 %, ce qui concorde remarquablement bien avec la teneur de la combinaison $S_4\ Cl_2$, qui est théoriquement de 64,3 %. Cependant nous ne croyons pas devoir attribuer à ce résultat une signification telle qu'il suffirait à démontrer l'existence d'une combinaison $S_4\ Cl_2$. D'autant plus qu'en répétant l'expérience, un courant d'air sec étant chassé à travers le liquide en ébullition, nous avons obtenu il est vrai un résidu liquide, mais qui en refroidissant laissa au bout de quelque temps cristalliser du soufre, en telle quantité, qu'il ne faut plus guère songer à une combinaison $S_4\ Cl_2$.

Nous croyons donc que le $S_2\ Cl_2$ se dissocie à la température d'ébullition en chlore et soufre libres. Comme DUMAS a déjà observé le dépôt de soufre lors des déterminations de densité, nous avons provisoirement renoncé à une répétition de ces expériences.

Les principaux résultats de notre travail peuvent être brièvement résumés comme suit:

1. Il n'y a pas de différence certaine entre le poids moléculaire du soufre, au-dessous ou au-dessus du point de transformation de la modification rhombique en la modification monoclinique.

Les déterminations du poids moléculaire dans le toluol conduisent à la formule S_7, celles dans le xylol à des valeurs intermédiaires entre S_7 et S_8. Nous n'accorderons pas cependant une trop grande signification à ces résultats, d'autant plus que dans la naphtaline, les déterminations conduiraient plutôt à la formule S_8. Nous soupçonnons qu'il y a ici en jeu des influences chimiques que nous tâcherons plus tard d'élucider.

2. Il y a beaucoup moins encore de différence à constater entre le poids moléculaire du soufre au-dessous et au-dessus de son point de fusion; en effet, les déterminations dans le toluol au-dessous de cette température concordent très bien avec celles dans le xylol au-dessus de cette température.

3. Le poids moléculaire déterminé dans le sulfure de carbone et le benzol concorde bien avec ce que réclame la formule S_8, et nullement la formule S_9, que MM. Orndorff et Terrasse croient avoir trouvée.

4. Le monochlorure de soufre est un liquide partiellement dissocié à sa température d'ébullition, et par suite complètement impropre aux déterminations du poids moléculaire. La valeur 64, trouvée par MM. Orndorff et Terrasse pour le poids moléculaire du soufre, est inexacte. Nous avons pu démontrer avec certitude le chlore comme l'un des produits de dissociation; l'autre est très probablement du soufre. La formation de polysulfures de chlore n'est pas démontrée.

Delft, Laboratoire de chimie de l'Ecole polytechnique.

ÉTUDES SUR L'ÉQUILIBRE DANS LE SYSTÈME: EAU, CHLORURE D'AMMONIUM ET CHLORURE FERRIQUE.

PAR

E. C. J. MOHR.

Introduction. Aperçu historique.

En 1883, M. O. Lehmann donna une description des curieux mélanges, que forme le chlorure d'ammonium avec des substances très diverses [1]). Quand en 1892 M. Retgers reprit partiellement ces expériences [2]), un des phénomènes les plus intéressants qu'il observa fut le mélange de chlorure ferrique au sel ammoniac. Déjà antérieurement il avait été constaté que la dimension des cristaux de chlorure d'ammonium augmente considérablement; mais ce n'est pas tout, la forme aussi change; les squelettes d'icositétraèdres juxtaposés passent peu à peu à des cubes complets, dont la couleur peut en outre — les cristaux étant primitivement incolores — se foncer peu à peu, devenir brun jaunâtre, et finalement rouge brunâtre clair.

Dans un travail sur les anomalies de mélange, M. Retgers soumet de nouveau le chlorure d'ammonium à l'étude [3]), dans le but de constater jusqu'à quel point, dans ces curieux mélanges, il peut encore être question d'isomorphisme vrai. Des cubes transparents, de teinte homogène, du sel ferri-ammoniacal („Eisensalmiak" disent brièvement les travaux en langue allemande), offrent des anomalies optiques prononcées, entre autres une forte double réfraction et un pléochroïsme très

---

[1]) Molekularphysik Bd. 1, p. 427.

[2]) *Zeitschr. f. physik. Chem.* Bd. 9, p. 383.

[3]) *Ibid.* Bd. 9, p. 314.

net. M. Retgers se demande à ce propos: Quelle est la substance mélangée au chlorure d'ammonium; du chlorure ferrique, un de ses hydrates ou un sel double? Il croit devoir admettre que la substance surajoutée est le sel double de Fritsche: $FeCl_3 . 2\ NH_4Cl . H_2O$.

Peu après parut un mémoire, dans lequel M. Bakhuis Roozeboom [1]) entama l'étude du système: chlorure ferrique, chlorure d'ammonium, eau; c'était en effet le premier système qui, outre une solution, pouvait fournir simultanément un sel double et des cristaux mixtes. Il s'attendait, après un examen des courbes de solubilité et les analyses des portions cristallisées successives, à pouvoir établir des conclusions relatives au caractère des cristaux mixtes formés.

L'expérience apprit que vers 15°, les solutions peuvent coexister successivement avec les phases solides suivantes: le chlorure ferrique hydraté $2\ FeCl_3 . 12\ H_2O$ — le sel double de Fritsche $FeCl_3 . 2\ NH_4Cl . H_2O$, que je représenterai dans la suite brièvement par D_1 — et finalement des cristaux mixtes de sel ammoniac, renfermant une proportion de chlorure ferrique de 7 % à 0 %. Les courbes obtenues ne renseignent pas toutefois sur la nature des corps mélangés au sel ammoniac.

Les analyses des cristaux mixtes présentèrent d'inexplicables irrégularités. En général, la teneur en chlorure ferrique des cristaux augmente avec la teneur de la solution en ce même corps, mais il y eut cependant des variations sensibles de la teneur en fer dans des cristaux différents, successivement formés aux dépens d'une solution à peu près identique. Deux analyses de cristaux mixtes, riches en fer, donnèrent 2 molécules $FeCl_3$ pour environ 8 molécules H_2O. Ce résultat conduisit M. Bakhuis Roozeboom à se demander si le constituant mélangé au sel d'ammonium serait peut-être, au lieu de D_1, comme l'avaient admis MM. Lehmann et Retgers, un hydrate du chlorure ferrique avec 8 mol. H_2O environ. Il était de plus porté à admettre que cet hydrate cristallisait dans le système régulier, attendu que la plupart des cristaux obtenus, dans les dépôts successifs, ne montraient aucune double réfraction. M. Retgers n'accepte pas cette hypothèse [2]). Le sel ammoniac se mélange avec tant de substances, de nature si diverse; faudrait-il

---

[1]) *Zeitschr. f. physik. chem.* Bd. 10, p. 145. *Arch. Néerl.* 1e série, T. 27, p. 1.
[2]) *Ibid.* Bd. 10, p. 550.

admettre pour toutes l'existence de cette modification cubique? D'autre part, les cristaux mixtes devraient uniquement, dans cette hypothèse, leurs anomalies optiques à des tensions, et M. Retgers pense que la double réfraction et le pléochroïsme sont pour cela bien trop intenses. Cet auteur est de l'opinion que voici:

Au début il ne cristallise avec le chlorure d'ammonium que l'hydrate $2\,FeCl_3 . 7\,H_2O$; mais du moment que ce mélange est isolé de la solution par des couches cristallines superposées, commence une transformation de l'hydrate et du sel ammoniac par réaction mutuelle:

$$2\,FeCl_3 . 7\,H_2O + 4\,NH_4\,Cl = 2\,(FeCl_3 . 2\,NH_4Cl . H_2O) + 5\,H_2O.$$

Les 5 mol. H_2O qui prennent naissance propageraient alors la transformation dans toute la masse du cristal. Ceci ferait au bout d'un certain temps disparaître la double réfraction; et le corps D_1 cristallisé d'une manière tout à fait irrégulière serait la cause de la perte de transparence.

Dans l'intervalle, M. Schroeder van der Kolk s'était également intéressé à cette question [1]). Il étudia soigneusement les diverses couches des cristaux mixtes, et remarqua qu'ils étaient tantôt positivement, tantôt négativement biréfringents, tandis que la biréfringence pouvait aussi faire défaut. Cette observation est jusqu'à un certain point en désaccord avec l'hypothèse du mélange avec une substance anisotrope parallèlement orientée. L'auteur remarqua encore que par la concentration d'une solution de chlorure ferrique prirent naissance des cristaux isotropes (dendrites et cubes); ce qui lui fit admettre qu'il avait affaire à l'hydrate du chlorure ferrique cristallisant dans le système régulier, dont M. Bakhuis Roozeboom avait soupçonné la présence. Cet hydrate serait mélangé au sel ammoniac.

M. Retgers cependant ne put partager cette manière de voir [2]):

1. parce que les cristaux isotropes (dont il put également constater la formation) sont presque incolores, tandis que les cristaux du sel ferri-ammoniacal ont une teinte jaune rougeâtre foncé.

2. parce que toute analogie chimique fait défaut, ce qui serait cependant indispensable pour songer à l'isomorphisme.

---

[1]) *Zeitschr. f. physik. chem.* Bd. 11, p. 167.

[2]) *Ibid.* Bd. 12, p. 583.

L'auteur pense que ce nouvel hydrate de nature douteuse possède une teneur plutôt supérieure qu'inférieure à 12 mol. H_2O pour 2 mol. $FeCl_3$; ce qui expliquerait sa teinte pâle.

Plus tard toutes publications sur ce sujet cessèrent, et diverses questions restèrent par là sans réponse.

M. Bakhuis Roozeboom m'engagea à reprendre cette étude. Je me fais un plaisir de le remercier ici de son conseil.

I. Extension des recherches de M. Bakhuis Roozeboom aux hautes températures.

§ 1. *Déterminations de la solubilité.*

Comme on l'a vu, M. Bakhuis Roozeboom avait fait dans le système d'équilibre formé par les trois espèces de molécules $FeCl_3$, NH_4Cl, H_2O, une longue série de déterminations de la solubilité à 15° [1]). J'ai continué ces recherches aux températures de 25°, 35°, 45°, dans l'espoir d'atteindre peut-être une certaine limite, au-delà de laquelle des cristaux mixtes, ou bien seraient impossibles, ou auraient tout au moins modifié leur caractère.

Pour atteindre rapidement un équilibre, j'ai procédé comme suit:

Dans les expériences avec un sel double ou un hydrate, la solution fut agitée avec un excès de la phase solide (au moyen d'un agitateur Witt ou d'une turbine de Rabe), dans un vase tout juste assez grand pour contenir l'agitateur.

Les cristaux mixtes furent obtenus aux dépens de 500—600 cm³. de solution, de concentration telle qu'il ne se forma pas plus d'un ou deux grammes de cristaux en 2—3 jours. Puis la solution fut transvasée dans un flacon d'égal volume et agitée pendant 8—24 heures avec les cristaux bien développés. Dans ces conditions, le liquide, de même que dans les solutions précédentes, se clarifie si rapidement, qu'au

---

[1]) Ces expériences ainsi que les miennes propres furent faites à la pression atmosphérique. La phase vapeur n'entrait donc pas en ligne de compte. Quant à ce qui se passe dans la solution: soit hydrolyse, soit ionisation, ou quelque autre action encore, cela n'a pas d'importance pour l'étude de l'équilibre avec les phases solides, dans lesquelles nous n'admettons également que les trois espèces de molécules mentionnées.

bout d'une demi-heure on peut, au moyen d'une large pipette, introduire environ 5 gr. de solution dans un flacon taré. La température des solutions fut tenue constante au thermostat muni d'un thermorégulateur d'OSTWALD.

Quant à l'analyse, je ferai remarquer que si la substance à analyser était pauvre en fer, je procédais à un dosage du fer (sous forme de Fe_2O_3) et un dosage volumétrique du chlore (par la méthode de VOLLHARD). Si, au contraire, il y avait beaucoup de fer et peu de chlorure d'ammonium, le dosage du chlore était complété par un dosage de l'ammoniaque (par distillation).

§ 2. *Résultats des déterminations de solubilité.*

Il serait rationnel, dans les tableaux et les graphiques, de donner aux trois substances engagées dans les équilibres une valeur égale. Le graphique dans ce cas devrait être un triangle équilatéral, comme dans la fig. 1, où est représentée l'isotherme de 15° déterminée par M. BAKHUIS ROOZEBOOM. Les valeurs ont été calculées de telle sorte que la somme des molécules NH_4Cl, $FeCl_3$ et H_2O est posée égale à 100. On voit que cette isotherme n'occupe qu'une très petite portion du triangle. Les isothermes nouvellement déterminées s'accumulent également dans un coin de ce dernier. Aussi cette figure n'est-elle conservée que pour le cas où la position des points représentant les phases solides doit être considérée. Dans les tableaux et les autres graphiques les solutions sont toujours exprimées par le nombre de molécules NH_4Cl, $FeCl_3$ pour 100 H_2O; ces nombres servant à construire des coordonnées rectilignes.

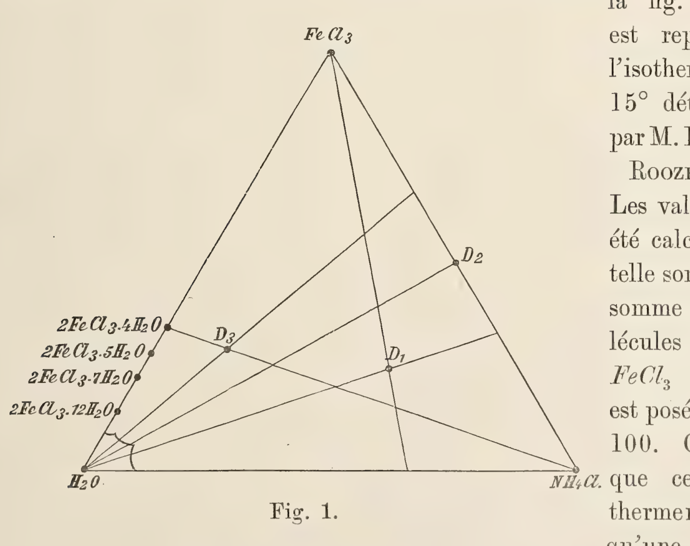


Fig. 1.

25°

N° de l'analyse.	La solution renferme sur 100 mol. H_2O		Phase solide accompagnant la solution.
	Mol. NH_4Cl	Mol. $FeCl_3$	
1	0	10,98	Hydrate
2	1,57	10,74	Hydrate + Sel double
3	2,52	8,95	Sel double
3a	2,44	9,08	„
4	5,28	7,73	„
5	9,13	6,94	„
6	9,59	6,77	„
7	9,83	6,70	Sel double + Cristaux mixtes
8	9,65	6,07	Cristaux mixtes
9	10,16	5,43	„
9a	9,89	5,17	„
9b	9,75	5,08	„
10	10,11	3,93	„
10a	9,73	4,01	„
11	10,33	2,71	„
11a	9,72	2,68	„
12	10,31	2,05	„
13	13,30	0	NH_4Cl
		35°	
14	0	13,36	Hydrate
15	1,41	13,05	Hydrate + Sel double
16	3,08	9,28	Sel double
17	4,03	8,67	„
18	6,98	7,64	„
19	7,85	7,40	„
19a	8,74	7,14	„
20	10,76	6,70	„
21	11,60	6,52	Sel double + Cristaux mixtes
22	12,28	6,08	Cristaux mixtes
22a	11,64	6,13	„
23	11,57	3,98	„
24	11,52	3,52	„
24a	11,86	3,54	„
25	11,89	3,38	„
26	13,23	1,38	„
27	14,79	0	NH_4Cl

45°

N° de l'analyse.	La solution renferme sur 100 mol. H_2O		Phase solide accompagnant la solution.
	Mol. NH_4Cl	Mol. $FeCl_3$	
28	4,08	9,58	Sel double
{ 29	13,09	6,31	"
{ 29a	13,54	6,28	Sel double + Cristaux mixtes
30	12,91	5,49	Cristaux mixtes
{ 31	13,49	4,84	"
{ 31a	13,46	4,99	"
32	16,28	0	NH_4Cl

§ 3. *Examen des résultats.*

La fig. 2 nous conduit aux conclusions suivantes:

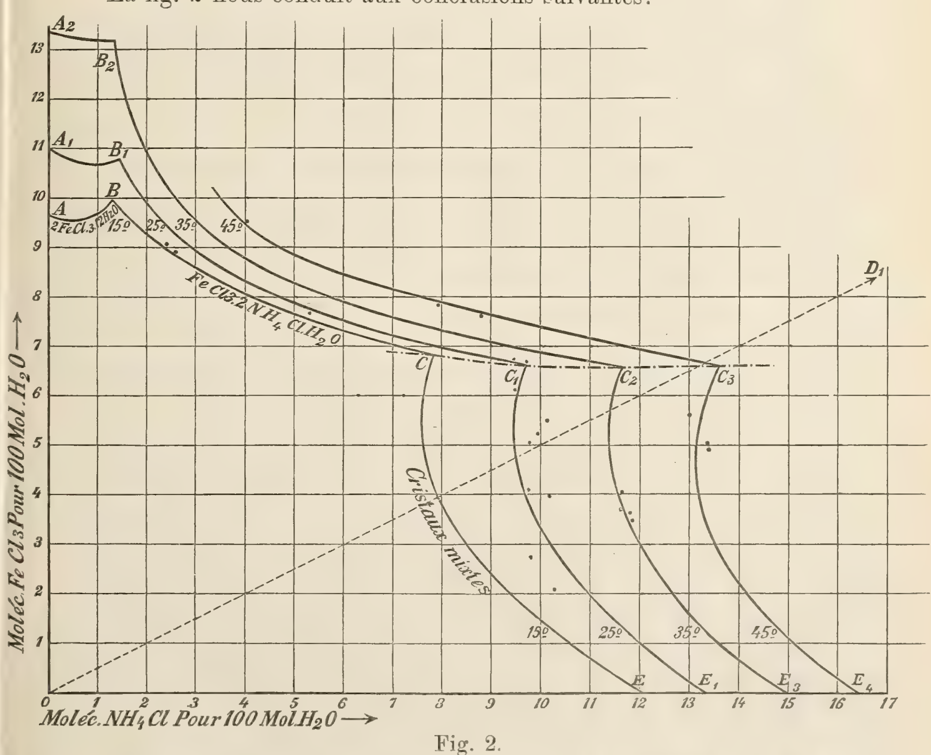


Fig. 2.

La courbe de l'hydrate du chlorure ferrique a conservé à 25° et 35°

la même position qu'à 10°. A 45° cette courbe, comme nous le verrons ci-dessous, n'existe plus, ce qui serait d'ailleurs impossible, attendu que l'hydrate fond à 37,5°.

La position des diverses courbes de sel double montre que la solubilité de ce sel augmente extrêmement peu entre 15° et 45°.

La plus importante des trois courbes est celle des cristaux mixtes. Conserverait-elle son caractère quand la température s'élève ou le modifierait-elle? La figure montre nettement que les isothermes de 25°, 35° et 45° sont de même forme que celles de 15°, du moins autant qu'il est possible de construire des isothermes déterminées au moyen des nombres obtenus. En effet, comme une deuxième ou une troisième expérience de contrôle donnaient fréquemment une teneur en sel plus grande ou plus petite que la première expérience, je ne me crois pas autorisé à décider laquelle des solutions était réellement en équilibre avec les cristaux mixtes en présence.

Dans tous les cas, les courbes désignées ne s'écarteront guère des courbes réelles; et nous sommes donc autorisés à conclure d'après la forme des isothermes que le caractère des cristaux mixtes ne s'est pas modifié entre 15° et 45°.

La courbe $CC_1C_2C_3$ est une courbe „triphasique", et exprime toutes les solutions qui peuvent être en équilibre simultanément avec D_1 et des cristaux mixtes. Cette courbe coupe la droite OD, qui exprime le rapport: mol. NH_4Cl : mol. $FeCl_3 = 2:1$, un peu au-dessous de 45°. Aux températures supérieures à 45°, il y a donc moyen de dissoudre D_1 jusqu'à saturation dans l'eau, sans qu'il se dépose des cristaux mixtes, comme cela a lieu aux basses températures, p. ex. la température ordinaire.

Une observation isolée de M. Bakhuis Roozeboom [1]) apprend que même jusque 0° la direction de la courbe triphasique C_3C demeure à peu près parallèle à l'axe du sel ammoniac. L'autre courbe triphasique B_2B (sur laquelle s'expriment les équilibres entre des solutions, l'hydrate et D_1) offre un trajet sensiblement parallèle à l'axe $FeCl_3$; d'où il résulte que, quand la température s'abaisse, la courbe D_1 diminue beaucoup de longueur. Peut-elle disparaître complètement? En d'autres termes, peut-on voir se réaliser l'état où, en présence des solutions de sel ammo-

---

[1]) *Zeitschr. f. physik. Chem.* Bd. 10, 1892, p. 157, — *Arch. Néerl.* 1e série, T. 27, p. 18.

niac et de chlorure ferrique dans toutes les proportions possibles, seules les deux phases chlorure ferrique et sel ammoniac seraient susceptibles d'existence? Il est probable que ce cas se réaliserait vers —15°; mais admettant qu'il soit possible, il n'en serait ainsi que dans un intervalle de température très restreint. En effet, la température cryohydratique de NH_4Cl est située à —15,3°, et la présence de $FeCl_3$ dans la solution n'abaissera que faiblement cette température. Quand les deux courbes triphasiques se coupent, encore avant que la température cryohydratique ne soit atteinte, D_1 est instable au-dessous de la température du point d'intersection, et ne peut plus être en équilibre avec une solution quelconque; au contraire, mis en présence de glace, le sel devrait se transformer en hydrate de chlorure ferrique d'une part et cristaux mixtes d'autre part.

Les dosages précédents ont fait connaître plusieurs isothermes, et c'est donc ici l'endroit de rappeler une méthode imaginée par M. SCHREINEMAKERS [1]), et permettant de déduire graphiquement comment on peut le mieux préparer D_1.

Préparons une solution saturée à chaud, correspondant à un point quelconque du domaine D_1; cette solution déposera ce sel D_1 en la refroidissant, et la solution qui reste est figurée par un certain point de l'isotherme de la température finale, p. ex. 15°. Or, M. SCHREINEMAKERS donne les indications suivantes: On mène une droite par l'origine et le point qui exprime la composition de D_1, dans le cas actuel par le point 100 $FeCl_3$, 200 NH_4Cl pour 100 H_2O; alors la solution primitive se sépare en D_1 et une nouvelle solution, dont la composition est déterminée par le point d'intersection de la droite en question avec l'isotherme de la température finale. De plus, les quantités de D_1 et de solution sont inversément proportionnelles aux portions comprises entre l'origine et les deux points exprimant les phases produites. Comme le point D_1, dans notre représentation graphique, est assez éloigné, on atteindra suffisamment le but en menant une droite sensiblement parallèle à la droite OD_1. Si l'on mène une droite par C_1, toutes les solutions situées sur cette droite et au-dessous déposeront D_1, en formant une nouvelle solution, dont la composition s'exprime par un point situé sur l'isotherme à la gauche de C_1, c'est-à-dire sur la courbe D_1.

[1]) *Zeitschr. f. physik. Chem.*, Bd. 11, p. 79.

La règle ci-dessus de M. SCHREINEMAKERS n'est toutefois aussi simple que si la droite ne coupe aucune courbe triphasique, telle que la courbe CC_3; on s'aperçoit immédiatement que dans ce cas la substance serait souillée par le dépôt de l'autre phase solide, c'est-à-dire ici des cristaux mixtes.

Comme la marche recommandée par M. BAKHUIS ROOZEBOOM [1]) n'est pas absolument irréprochable sous ce rapport, je propose de prendre les rapports suivants: 110 gr. NH_4Cl, 390 gr. $2\,FeCl_3 . 12\,H_2O$ et 100 gr. H_2O. De ces 600 gr. de solution chaude se déposent alors jusque 15° environ 140 gr. de D_1 pur.

Le sel double obtenu à 25—45° fut soumis à une nouvelle analyse; je trouvai toujours trop d'eau (0,2 mol.); relativement à la quantité de chlorure d'ammonium il y avait aussi un très léger excès de chlorure ferrique.

M. BAKHUIS ROOZEBOOM, et déjà auparavant M. FRITSCHE, avaient observé des écarts dans le meme sens. Il est probable que les cristaux ne peuvent être suffisamment délivrés des eaux-mères adhérentes ou emprisonnées; la grande hygroscopicité sera certainement la cause principale de l'excès d'eau trouvé.

§ 4. *Composition des cristaux mixtes.*

A. Teneur en chlorure ferrique. Déjà les anciens auteurs admettaient en général la règle que plus la solution est riche en fer, plus les cristaux mixtes renferment de ce métal. Cependant les résultats numériques de leurs expériences ne sont qu'assez peu d'accord avec cette assertion [2]). Les résultats de M. BAKHUIS ROOZEBOOM [3]), au contraire, réunis dans la fig. 3, donnent l'impression que tous les points sont enfermés entre une courbe maxima et une courbe minima. Les premières cristallisations, dans presque toutes les expériences, ont une composition se rapprochant beaucoup des points de la courbe maxima. Cependant il y avait des écarts inexplicables, des variations de la teneur en chlorure ferrique s'élevant à 60 % de la valeur primitive. M. BAK-

---

[1]) *Zeitschr. f. physik. chem.*, Bd. 10, 1892, p. 151, en note. *Arch. Néerl.* 1e série, T. 27, p. 9, en note.

[2]) Voir GMELIN, *Handbuch der Chem.*, 3.

[3]) *Zeitschr. f. physik. Chem.*, Bd. 10, 1892, p. 152. *Arch. Néerl.* 1e série, T. 27, p. 10.

HUIS ROOZEBOOM dit donc avec raison que jusqu'à ce qu'on ait expliqué pourquoi les premières cristallisations sont presque toujours les

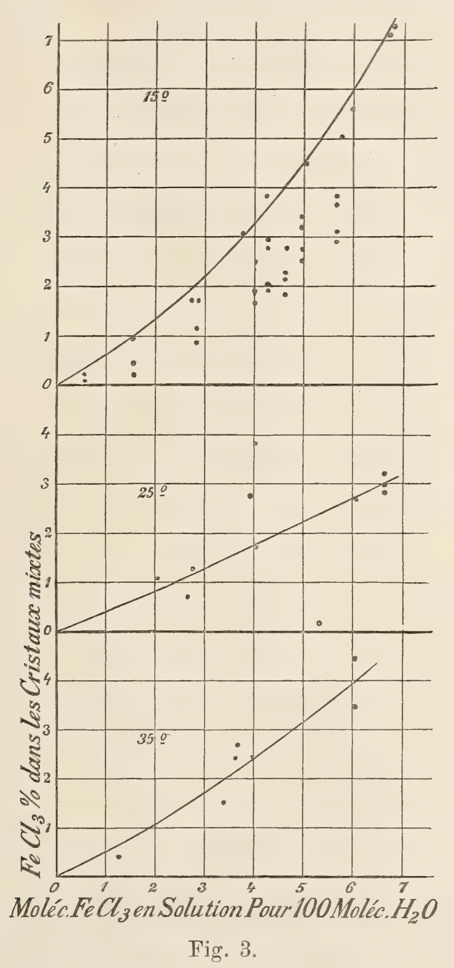


Fig. 3.

plus riches en fer, on ne saura si ces cristallisations peuvent être considérées comme étant en équilibre définitif avec les solutions qui les accompagnent.

Malheureusement mes résultats propres ne peuvent que renforcer cette incertitude.

N° de l'analyse	Mol. $FeCl_3$ en solution sur 100 mol. H_2O	$FeCl_3$ % en poids dans les cristaux mixtes
	25°	
7	6,70	2,85
7f	6,70	2,98
7r [1])	6,70	3,24
8	6,07	2,68
9a	5,17	0,21
10	3,93	2,72
10a	4,01	1,66
11	2,71	1,24
11a	2,68	0,60
12	2,05	1,01
	35°	
22f	6,08	4,43
22r	6,08	3,43
23	3,99	2,43
24	3,52	2,45
25	3,38	1,48
26	1,38	0,52
	45°	
31	4,84	3,47
31a	4,99	3,03

Si l'on examine ces tableaux ou la fig. 3 qu'ils ont servi à construire, on s'aperçoit bien vite combien les résultats numériques sont irréguliers.

On ne peut donc rien dire de certain pour ce qui concerne l'influence de la température. Je n'ai cependant jamais obtenu de cristaux à teneur

---

[1]) 7f—7r et plus bas 22f—22r indiquent que les cristaux en question se sont formés simultanément au fond et sur l'agitateur.

en chlorure ferrique aussi grande que M. BAKHUIS ROOZEBOOM n'a vu s'en former à 15°; et j'observai de plus que des cristaux formés par refroidissement de solutions saturées à chaud avaient une teinte rouge plus sombre que toutes les cristallisations obtenues à haute température. Je suis donc tenté de conclure que plus la température est basse, plus la teneur en fer est grande, les circonstances restant égales d'ailleurs.

L'influence de la teneur en fer de la solution semble se faire sentir dans le sens de la règle ci-dessus, mais en étant partiellement masquée par toute sorte d'autres influences.

Des eaux-mères adhérentes ou emprisonnées, en quantité plus ou moins grande, d'après la vitesse d'accroissement, peuvent notablement influencer le résultat de l'analyse.

Des expériences spéciales montrèrent encore qu'une addition légère de HCl ou NH_3 à la solution n'a guère d'influence sur la nature des cristaux déposés.

B. Teneur en eau. Comme M. BAKHUIS ROOZEBOOM [1]) j'ai analysé diverses préparations.

N° de l'analyse.	Composition des cristaux en grammes.			Nombre de mol. H_2O sur 2 mol. $FeCl_3$	$FeCl_3$ % du poids total.
	NH_4Cl	$FeCl_3$	H_2O		
12	5,5407	0,0568	0,0218	6,9	1,01
7f	11,2279	0,3470	0,0635	3,3	2,98
7r	4,0846	0,1384	0,0465	6,1	3,24
25	3,3267	0,0503	0,0163	5,8	1,48
22f	7,2067	0,3409	0,1478	7,8	4,43
22r	6,7434	0,2451	0,1605	11,8	3,43

Dans beaucoup de cas cependant la teneur en eau ne fut pas déterminée, attendu que les cristaux étaient trop petits; je l'essayai à quelques reprises et trouvai sur 2 mol. $FeCl_3$: 22—39—31 mol. H_2O. De pareils résultats n'ont pas la moindre valeur.

[1]) loc. cit., p. 154 du *Zeitschrift*, et p. 13 des *Archives*.

Je déterminai le rapport: mol. H_2O sur 2 mol. $FeCl_3$, dans le but de pouvoir fixer la forme sous laquelle le chlorure ferrique était en combinaison dans les cristaux mixtes. On voit que la proportion cherchée varie encore considérablement. Un calcul bien simple apprend que les erreurs d'analyse possibles n'exercent pas même, dans les cristaux riches en fer, l'influence correspondant à une molécule, tandis que dans les cristaux pauvres en fer, p. ex. ceux qui renferment 1% $FeCl_3$, la différence peut atteindre jusque $3\frac{1}{2}$ mol.

Il y a d'ailleurs encore d'autres sources d'erreurs, telles que les eaux mères adhérentes ou emprisonnées, l'eau attirée par l'hygroscopicité, et les pertes d'acide chlorhydrique; tout cela fait que l'on trouve trop d'eau. L'erreur n'est donc que partiellement imputable à l'analyse indirecte, et je crois qu'une détermination directe du degré d'hydratation, abstraction faite de sa grande difficulté, ne donnerait pas de résultats beaucoup plus exacts. Je crois donc encore dangereux de prendre la moyenne, près de 7 mol. H_2O contre 2 mol. $FeCl_3$, comme nombre exact. Il ne sera pas plus élevé sans doute, mais probablement plus bas. Seules des analyses de préparations cristallisées en quelques cristaux isolés, relativement gros, transparents et clairs, que l'on peut soigneusement essuyer l'un après l'autre, rapprocheront du but. Malheureusement, malgré de nombreuses expériences, je n'ai réussi que quelques rares fois à obtenir des cristaux aussi appropriés, et toujours en trop petite quantité pour fournir une analyse qui peut servir.

II. Etude du „nouvel hydrate" probable du chlorure ferrique.

§ 1. *Appareils.*

Voici les appareils dont je me suis servi:

a. Le micro-exsiccateur, que M. Schroeder van der Kolk a déjà employé et décrit [1]). Le porte-objet inférieur doit être évidé suffisamment pour que l'acide sulfurique, même après absorption de l'eau, reste

[1]) *Zeitschr. f. physik. Chem.* Bd. 11, p. 172.

encore au-dessous de la face supérieure du verre. On pourra alors en glissant le verre supérieur sur un porte-objet vide ou renfermant de l'acide sulfurique frais, soit renouveler soit interrompre la dessication.

b. un microscope de SEIBERT pour recherches microchimiques, employé d'habitude à un grossissement de 150 diamètres.

c. l'appareil de chauffage. Comme cet appareil a rendu dans l'application de réels services, j'en donnerai une description un peu plus détaillée. Cet appareil se compose d'une boîte en cuivre de 75 mm. de longueur, c'est à dire légèrement plus courte que les couvre-objet, et

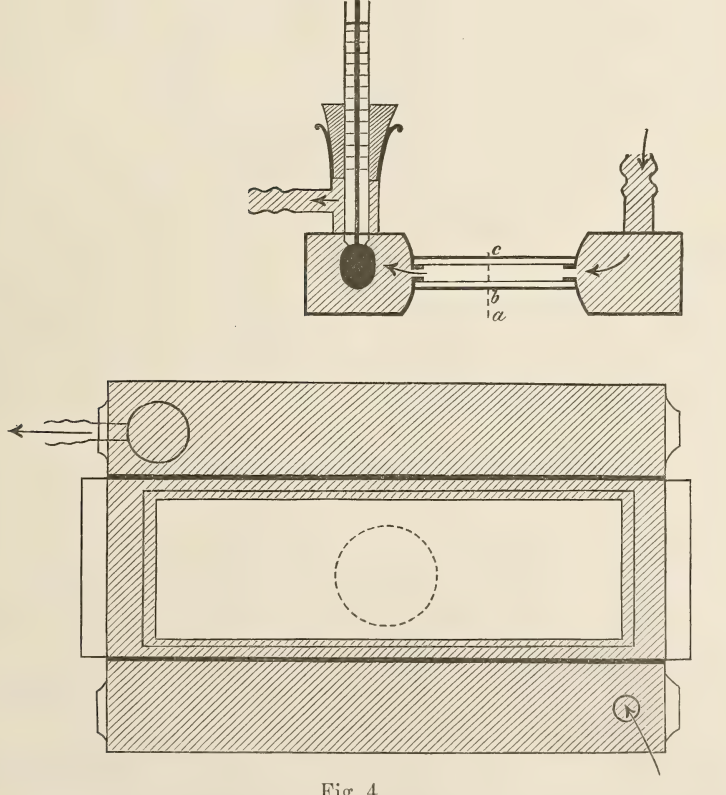


Fig. 4.

d'un demi-centimètre environ de largeur, dans laquelle sont fixées deux plaques de verre. A l'un des angles débouche le tube adducteur, à l'angle opposé s'ouvre le tube abducteur, mais de telle manière qu'un petit thermomètre (divisé d'après ANSCHUTZ en $^1/_5$ °, donnant la

température du liquide sortant — dans mes expériences de l'eau — puisse y être fixé au moyen d'un bouchon de caoutchouc.

L'épaisseur *bc* de la boîte a été prise suffisamment mince pour que même à un grossissement assez fort il y ait encore moyen de laisser une certaine distance entre l'appareil de caléfaction et l'objectif [1]).

La distance *ab* est un peu plus petite que la hauteur de l'exsiccateur; il est donc facile, grâce aux bords en saillie de ce dernier, de faire glisser le tout, appareil de chauffage compris, sur la platine du microscope [2]).

Pour atteindre une température constante (entre 7° et presque 100°), je fis passer d'abord l'eau par une spirale de cuivre, chauffée par un bec large et plat; puis par un ballon spécialement destiné à retenir les bulles d'air, mais faisant également office de grand réservoir, et, grâce à une troisième perforation du bouchon, d'appareil de sûreté. L'eau passait alors dans la boîte de chauffage. Je pouvais ainsi pendant quelques heures empêcher que la colonne thermométrique ne variât de plus de 2—3°, même, pendant une demi-heure, de plus de 1°. Au besoin, j'aurais pu, par des précautions encore plus nombreuses, obtenir une constance encore plus grande.

Des expériences sur la fusion du menthol et de la diphénylamine montrèrent que le différence de température entre le micro-exsiccateur et le thermomètre atteint au plus 1—2°. La première de ces deux températures était donc toujours suffisamment connue.

§ 2. *Expériences de cristallisation avec des solutions de chlorure ferrique.*

Pour commencer il importait de pouvoir distinguer au microscope tous les hydrates connus du chlorure ferrique, dont les propriétés avaient été suffisamment étudiées par M. Bakhuis Roozeboom [3]), et résumées très clairement par M. Retgers [4]).

L'hydrate avec 12 mol. H_2O conserve toujours sa structure sphéroli-

---

[1]) Le profil de la boîte permet en outre de déposer les deux plaques à la partie supérieure et d'observer par conséquent des sublimations.

[2]) On conçoit, d'après la marche entière des recherches, que celle-ci doit être mobile.

[3]) *Zeitschr. f. physik. Chem.* Bd. 10, 1892, p. 477. *Arch. Néerl.* 1e Série, T. 27, p. 28.

[4]) *Ibid.*, Bd. 12, 1893, p. 586.

tique; l'hydrate suivant avec 7 mol. H_2O se reconnaît à sa couleur très pâle. Toutefois le pléochroïsme et la faculté de cristalliser ne sont pas aussi prononcés que chez l'hydrate à 5 mol. H_2O, qui prend très facilement naissance, et se reconnaît surtout à ce qu'une des teintes principales est un rouge brun très décidé.

L'hydrate suivant, à 4 mol. H_2O, a de nouveau un teinte plus claire, et ne m'est venu entre les mains que comme produit d'efflorescence de l'hydrate à 5 mol. H_2O, ou après légère déliquescence de l'anhydride. Ce dernier ne s'obtient pas à température ordinaire dans le micro-exsiccateur, mais se forme très bien aux températures supérieures à 50° sous forme de paillettes brun rouge, hexagonales, qui sous une certaine épaisseur ont une teinte noire à reflets verts.

Si enfin on fait évaporer dans le micro-exsiccateur une goutte de solution, il se forme encore l'hydrate dit régulier de SCHROEDER VAN DER KOLK. Cependant, comme les conditions dans lesquelles ce nouveau corps prend naissance ne se laissent pas déduire avec suffisamment de certitude des publications précédentes, nous avons commencé par les déterminer en détail au microscope.

Dans la plupart des cas, quand une goutte de solution se concentre, les hydrates avec 12 et 7 mol. H_2O sont sautés. Au lieu de ces hydrates se montrent, et d'abord dans la zone périphérique, de petits cristaux, que l'on reconnaît pour des formes de croissance de cristaux réguliers, notamment $\infty 0 \infty$ et 0. C'est l'hydrate régulier de M. SCHROEDER VAN DER KOLK, que pour abréger je nommerai x.

Aussitôt après apparaissent les gros cristaux rhombiques de l'hydrate à 5 H_2O; souvent ils ont les petits cristaux x comme point de départ, et les englobent, en restant orientés parallèlement à eux. Finalement la goutte tout entière est solidifiée en l'hydrate 2 $FeCl_3 . 5 H_2O$, qui peut se transformer en 2 $FeCl_3 . 4 H_2O$.

Si maintenant on laisse l'hydrate entrer peu à peu en déliquescence, les cristaux x inclus reparaissent inaltérés, et se complètent jusqu'à former des cubes parfaits, tronqués par des faces 0 et $\infty 0$. Du moment que l'hydrate à 5 H_2O est dissous, disparaissent bientôt aussi les cristaux x.

Une deuxième cristallisation les fait reparaître en plus grande quantité; ils se complètent pendant la déliquescence, etc.

Si l'expérience dure assez longtemps, on peut dans des presqu'îles très plates rattachées à la goutte principale, ou dans de petites goutte-

lettes accessoires, voir se former de petites aiguilles biréfringentes, qui se comportent envers la solution à peu près comme les cristaux *x*, mais montrent cependant de la préférence pour des solutions un peu plus diluées. Nous appellerons ces aiguilles *y*.

Nous résumerons donc comme suit:

1. *x* ne se forme aux dépens d'une solution très pure de chlorure ferrique que par une deuxième cristallisation, et augmente dans chaque cristallisation successive.

2. *x* se forme surtout le long des bords et dans les gouttelettes latérales peu saillantes.

3. *x* se forme en quantité d'autant moindre que l'air ambiant est plus pur.

4. Dans un laboratoire à atmosphère chargée il n'est pas rare de rencontrer entre les lamelles un dépôt blanc, qu'à l'analyse microchimique on reconnaît, au moyen de $PtCl_4$, pour du sel ammoniac.

On peut donc admettre avec grande apparence de raison que l'acide chlorhydrique, formé par hydrolyse aux dépens du chlorure ferrique, attire l'ammoniaque de l'air, et que le chlorure d'ammonium ainsi formé accélère la production des cristaux *x*. De plus, il est très probable que le corps *x* est un hydrate, car:

1. les cristaux *x* n'ont qu'une croissance très limitée, et

2. ils sont englobés et de nouveau abandonnés sans altération par l'hydrate à 5 mol. H_2O.

Dans tous les cas, il était maintenant tout indiqué de ne plus laisser au hasard la quantité de chlorure d'ammonium en présence, mais de l'ajouter en quantité définie.

§ 3. *Expériences de cristallisation sur les solutions de chlorure ferrique additionnées de sel ammoniac.*

1. E x p é r i e n c e s a u m i c r o s c o p e. Après quelques expériences préliminaires, je préparai une série de solutions, renfermant pour 100 mol. $FeCl_3$ $^1/_4$ à 32 mol. NH_4Cl, et j'observai comment se comportait dans le micro-exsiccateur une goutte de chacune de ces solutions pendant la dessiccation sur l'acide sulfurique, et la déliquescence ultérieure après transport sur un porte-objet vide.

Le tableau suivant donne les substances qui se forment lors de la dessiccation, dans l'ordre où elles prennent naissance. Les nombres indiquent les hydrates, p. ex. $5 = 2\ FeCl_3 . 5\ H_2O$; 0 le $FeCl_3$ anhydre.

Mol. NH_4Cl sur 100mol. $FeCl_3$	± 8°	± 27°	± 50°
0	(5), *0*	—	*0*
1/4	*x*, (7), *5*	—	—
1	*x*, (7(, *5*	—	—
4	*x*, *y*, (7), *5*	*x*, *5*	—
8	*D*, $\binom{x}{y}$, (7), *5*	*y*, *x*, *5*	*x*, *0*
12	—	—	(*y*), *x*, *0*
16	*D*, *y*, *x*, (7), *5*	*D*, *y*, *x*, *5*	(*D*), *y*, *x*. *0*
24	—	—	*D*, *y*, *x*, *0*
32	*D*, *y*, *x*, *7*, *5*	—	*D*, *y*, *x*, *0*.

L'hydrate 2 $FeCl_3$. 12 H_2O ne fut jamais obtenu de cette manière. Ce qui se trouve entre parenthèses prend souvent naissance, mais fréquemment aussi fait défaut. Les expériences faites ultérieurement en grand ont montré que la teneur en chlorure d'ammonium des solutions, dans lesquelles une combinaison quelconque prend naissance pour la première fois, est en général plus basse que dans les expériences microscopiques précédentes. La cause en doit être cherchée dans la déshydratation relativement rapide.

L'espace dont je dispose ne me permet pas de décrire ici en détail les images microscopiques [1]; je me contenterai de rapporter qu'avec la teneur en NH_4Cl de la solution augmentent les quantités de *x*, *y*, *D*, et que chaque goutte fut évaporée à siccité complète. Ceci nous force de conclure qu'au moins *x* ou *y*, et plus probablement les deux, doivent avoir renfermé du sel ammoniac; où en effet le sel contenu dans la solution serait-il resté?

La différence entre les trois températures consiste essentiellement en ce qu'à température plus élevée les compositions des solutions, qui déposent une substance quelconque, sont plus distinctes les unes des autres. Quand en suite des expériences microscopiques on se propose d'isoler *x* et *y*, et d'en déterminer la composition, il est recommandable d'opérer à haute température. Or on déduit sans peine du tableau pour ± 50° que si l'on concentre une solution renfermant 10 mol. NH_4Cl

[1]) Quiconque s'intéresse à ces détails est prié de consulter ma thèse.

sur 100 mol. $FeCl_3$, on peut s'attendre à ce qu'il se dépose d'abord une certaine quantité x, tandis qu'une solution de 20 mol. NH_4Cl pour 100 mol. $FeCl_3$ déposera d'abord y, tout au moins à une température un peu plus élevée encore; D_1 ne peut pas se former.

2. Préparation et analyse du corps inconnu, désigné provisoirement par x. D'après la recette précédente, je mis en présence dans un cristallisoir plat: 100 gr. de $2\ FeCl_3 . 12\ H_2O$ fondu avec 2 gr. de sel ammoniac, dissous au préalable dans un peu d'eau. Comme une solution renfermant du chlorure ferrique perd déjà rapidement de l'acide chlorhydrique, surtout à température un peu élevée, la solution dut être déshydratée dans un exsiccateur fermé à une température supérieure à 50°. Je me servis à cet effet d'un grand cristallisoir plat, renfermant de l'acide sulfurique concentré. Sur un trépied bas reposait la cuvette plus petite avec la solution, et le tout était recouvert d'une grande cuvette bombée recouvrant exactement la première.

Cet exsiccateur, qui fonctionne extrêmement bien, fut maintenu dans un bain d'air fermé à 55—60°. Bientôt je reconnus que la teneur en sel ammoniac était trop élevée, car il se forma un mélange de x et y. C'est pourquoi je ne pris plus tard qu'un gramme de NH_4Cl pour un gramme de chlorure ferrique. Les cristaux furent desséchés entre des plaques d'argile poreuse. La meilleure préparation donna les nombres suivants:

NH_4Cl	1	mol.
$FeCl_3$	2,00	„
H_2O	4,79	„

D'où je conclus que la formule de la combinaison est la suivante:

$$NH_4Cl . 2\ FeCl_3 . 4\ H_2O.$$

Nous la désignerons dorénavant par D_3. Voir dans la fig. 1 la position de ce point.

D'autres préparations étaient le plus souvent rouge foncé et non jaune brun, comme les précédentes. Elles renfermaient toutes pour 1 NH_4Cl plus de 2 mol. $FeCl_3$ et plus de 4 mol. d'eau; la combinaison toutefois est très hygroscopique; aussi la valeur 4 H_2O pouvait-elle peut

être avoir encore été prise trop forte. Un excès de H_2O et $FeCl_3$ pourrait encore résulter de ce que la solution n'avait pas été complètement enlevée.

Parmi les propriétés de ce nouveau sel double, j'en citerai les suivantes:

La forme cristalline était le plus souvent celle d'un cube, souvent tronqué par des faces 0 et ∞0. Au microscope on voit tantôt des cubes, dont les faces semblent évidées, tantôt des cristaux plumeux, parfois aussi des formes en tête de lance ou en massue. Tous ces cristaux sont absolument isotropes.

Le couleur présente quelque difficulté; souvent les cristaux sont incolores en apparence, d'autres fois brun jaune. De petits cristaux provenant de solutions qui renferment peu de NH_4Cl sont très légèrement colorés. En grandissant, surtout aux dépens de solutions chaudes à forte teneur en NH_4Cl, ils deviennent brun jaune. J'obtins même des cubes de 1—2 mm. d'un brun très foncé. Les cristaux les plus remarquables étaient cependant ceux formés aux dépens d'une solution acidulée par l'acide chlorhydrique, qui montraient une structure stratifiée, des couches alternativement plus claires et plus foncées; tous étaient optiquement isotropes. Peut-être a-t-on affaire ici à des cristaux mixtes.

3. Préparation et analyse de la combinaison inconnue, provisoirement désignée par y. De même que dans la préparation de x, une solution de 4 gr. NH_4Cl sur 100 gr. 2 $FeCl_3$. 12 H_2O fut desséchée. Ceci donna au bout de deux jours un grand nombre de grandes aiguilles, qui furent soumises à dessiccation ultérieure, après que j'eus laissé écouler la solution, dans du papier à filtrer chauffé au préalable, ou entre des plaques d'argile non émaillée chaudes. Puis la substance fut introduite dans un flacon à pesée.

Ainsi furent obtenus p. ex. les nombres suivants:

NH_4Cl	1	1	1	mol.
$FeCl_3$	1,095	1,097	1,22	„
H_2O	0,34	0,37	0,82	„

Si l'on tient compte de la difficulté très réelle qu'il y a à enlever toutes les eaux mères, on sera certainement autorisé à admettre la formule:

$$y = FeCl_3 \,.\, NH_4Cl;$$

d'autant plus que l'excès de $FeCl_3$ et H_2O s'est montré révéler une proportion telle qu'elle était réalisée entre les deux constituants de la solution.

Je désignerai dorénavant ce sel double par D_2 ; voir la position de ce point dans la fig. 1.

Les cristaux brun olive de D_2 atteignirent dans quelques cas une longueur de 8 cm., leur épaisseur toutefois ne dépassa jamais 2—3 mm. Ils présentent la particularité commune à beaucoup de combinaisons organiques, de cristalliser en aiguilles à faces terminales mal développées.

Forme cristalline: probablement rhombique. Pléochroïsme: verdâtre-brun jaune-jaune rougeâtre. A l'air ils deviennent rapidement rouges parce que D_1 cristallise par-dessus.

$$2(FeCl_3.NH_4Cl)+(n+1)H_2O=FeCl_3.2NH_4Cl.H_2O+FeCl_3.nH_2O.$$

4. Discussion des expériences de cristallisation; quelques conclusions.

A. Expériences sans addition de sel ammoniac.

L'expérience a donc appris que l'hydrate nouveau du chlorure ferrique, soupçonné par MM. Schroeder van der Kolk et Retgers, est un sel double renfermant du chlorure d'ammonium; outre celui-ci et le sel déjà connu, un troisième sel double peut encore prendre naissance. Du moment que l'on sait tout cela, les expériences ci-dessus n'offrent plus aucune difficulté. Il est évident, sans plus ample démonstration, pourquoi l'addition, volontaire ou non, de chlorure d'ammonium favorise la formation de D_3, pourquoi D_3 présente dans les solutions ordinaires une croissance si limitée et ne se forme pas du tout en solution complètement pure, etc.

Il est certainement remarquable qu'une quantité si extrêmement petite de chlorure d'ammonium soit capable de faire cristalliser D_3 sous forme de sel double, même avant qu'il se soit déposé un hydrate quelconque du chlorure ferrique [1]).

L'inclusion et la libération successives du D_3 inaltéré par $2\,FeCl_3.5\,H_2O$ ne doit plus du tout nous étonner.

---

[1]) Il ne doit y avoir dans une goutte de 1 cm^3 que $\frac{0.05}{1000}$ mgr. pour donner des cristaux D_3.

B. Expériences avec addition de chlorure d'ammonium.

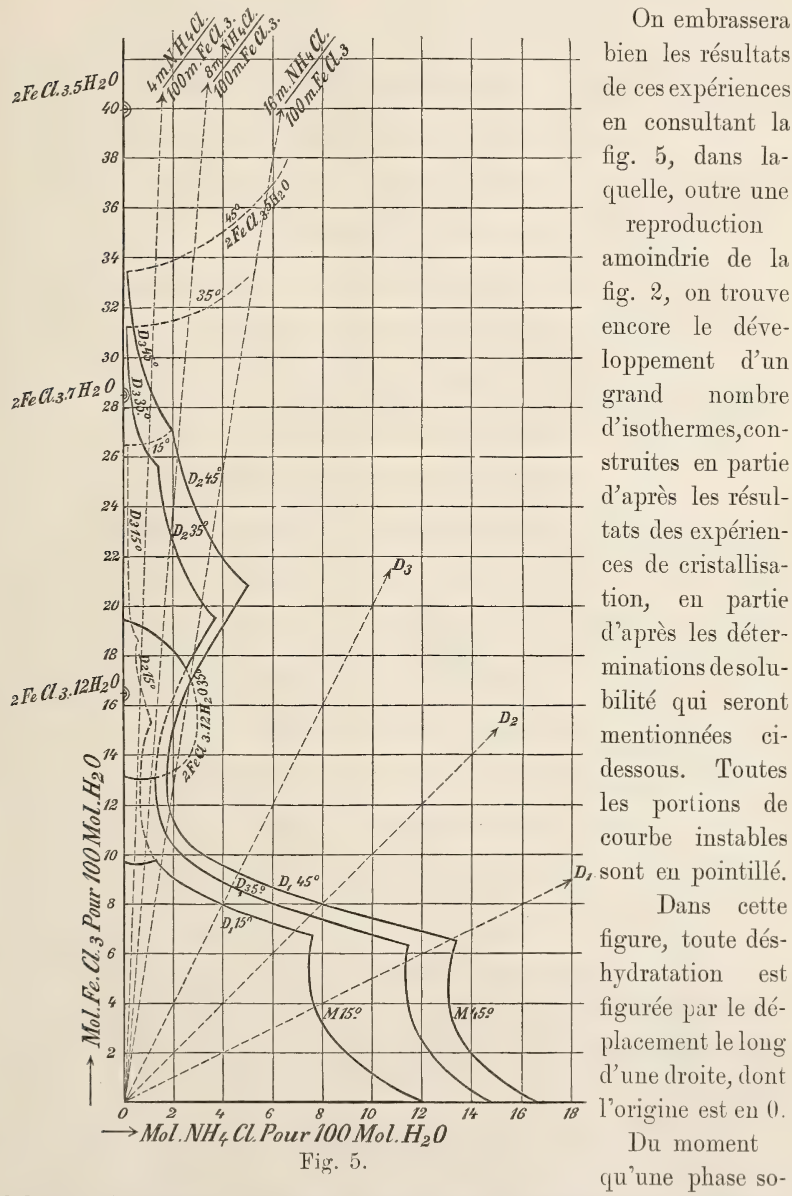


Fig. 5.

On embrassera bien les résultats de ces expériences en consultant la fig. 5, dans laquelle, outre une reproduction amoindrie de la fig. 2, on trouve encore le développement d'un grand nombre d'isothermes, construites en partie d'après les résultats des expériences de cristallisation, en partie d'après les déterminations de solubilité qui seront mentionnées ci-dessous. Toutes les portions de courbe instables sont en pointillé.

Dans cette figure, toute déshydratation est figurée par le déplacement le long d'une droite, dont l'origine est en 0.

Du moment qu'une phase solide prend naissance, la droite coupe donc l'isotherme de la tempéra-

ture à laquelle l'expérience a été faite, et dans la courbe appartenant à la phase qui s'est déposée.

Or la figure montre aisément ce qui suit:

1. A chaque température, l'ordre de succession des cristallisations de début est en général D_3, D_2, D_1, à mesure que le rapport $NH_4Cl \,.\, FeCl_3$ augmente.

2. Quand on passe des basses aux hautes température, la nature des cristaux qui se forment au début change peu à peu, pour une même solution, dans le sens $D_1 \rightarrow D_2 \rightarrow D_3$.

Ces deux lois sont valables pour les températures inférieures à 37°; mais seulement quand l'hydrate $2\,FeCl_3 \,.\, 12\,H_2O$ ne prend pas naissance. Cette hypothèse toutefois est certainement toujours réalisée dans la pratique. Sans cela, quand les solutions ne sont pas trop riches en chlorure d'ammonium, cet hydrate prendrait naissance le premier, ce qu'on reconnaît facilement à la position des isothermes de 15° et 35°.

La manière dont l'hydrate $2\,FeCl_3 \,.\, 7\,H_2O$ pourrait venir s'interposer aux températures inférieures à 32° n'a pas été indiquée dans la figure, attendu que la position de ses courbes de dissolution relativement à celle des trois sels doubles est trop incertaine. Il faudrait des recherches de longue haleine pour fixer cette position en détail.

La courbe relative à D_3 se rapproche tellement de l'axe $FeCl_3$ que l'hydrate $2\,FeCl_3 \,.\, 5\,H_2O$, dont l'apparition semble d'ailleurs ne pas être retardée, ne peut prendre naissance que si les quantités de NH_4Cl sont extrêmement petites.

La cristallisation microscopique de D_3 peut également être retardée. Dans ce cas le rayon mené du point 0 rencontrera le prolongement de l'isotherme de D_3, ce qui veut dire que c'est D_3 qui se déposera au lieu de D_2. S'il n'y avait pas de pareils retards, il y aurait moyen, par des observations microscopiques, d'enfermer la position des diverses courbes des isothermes et de leurs points d'intersection entre des rayons pareils, et cette position pourrait donc être approximativement et très simplement déterminée. Si l'évaporation est donc assez lente, ce procédé conduira souvent au but, et pourra dans tous les cas servir à s'orienter.

3. Pour ce qui concerne la succession des cristallisations successives aux dépens d'une solution déterminée, voici ce qu'apprend la figure. Quand une isotherme a été coupée une fois, la déshydratation ultérieure

déplace le point exprimant la solution le long de l'isotherme; il y aura, tout au moins au début, dépôt ininterrompu de la phase solide.

Si dans la phase solide le rapport des molécules NH_4Cl aux molécules $FeCl_3$ est plus grand que dans la solution, le déplacement du point aura lieu dans le sens où le rapport entier devient encore plus petit. (Ceci est évident quand on applique le méthode de SCHREINEMAKERS mentionnée ci-dessus). Ce cas se réalise dans les courbes pour les cristaux mixtes, D_1, D_2, D_3; c'est donc de droite à gauche que le déplacement se fait sur ces courbes. Comme les hydrates qui se déposent sont privés de chlorure d'ammonium, le déplacement le long de leurs courbes aura lieu en sens contraire.

La courbe relative à D_1 offre cependant encore une particularité. Si l'on peut la prolonger suffisamment loin, comme cela arrive p. ex. à 45°, on s'aperçoit nettement qu'elle se dirige, en allant de bas en haut, successivement de droite à gauche et plus tard de gauche à droite. Par conséquent, on peut lui mener une tangente du point 0, et cela fait à son tour qu'à partir de ce point de l'isotherme, toute concentration ultérieure ne provoquera pas le dépôt, mais la dissolution du sel double d'abord cristallisé [1]); la courbe est alors parcourue de gauche à droite. Un cas pareil a d'abord été rencontré par M. SCHREINEMAKERS chez le sel double $PbI_2 . KI . 2\, H_2O$; ici toutefois la chose est beaucoup plus évidente à cause de la grande étendue des courbes. Une certaine longueur de ces dernières exprime donc des équilibres de D_1 en présence de deux solutions différentes de même teneur en chlorure d'ammonium. Je constatai ainsi qu'à 45° deux solutions sont possibles, renfermant 4 moléc. NH_4Cl pour 100 H_2O, l'une avec 9,5, l'autre avec 19 moléc. $FeCl_3$. Le point terminal de la deuxième portion de courbe fut déterminé par l'analyse de la solution, capable de coexister avec D_1 et D_2 à 45°. Elle renfermait sur 100 H_2O : 5 NH_4Cl et 21 $FeCl_3$.

Aux basses températures le même phénomène de dépôt et redissolution successifs de D_1 s'observe tout aussi bien, ceci grâce au fait que l'hydrate avec 12 H_2O ne prend presque jamais spontanément naissance [2]).

---

[1]) *Zeitschr. f. physik. Chem.* Bd. 10, p. 476.

[2]) Inversément, quand D_1 ne cristallise pas, on pourrait observer un phénomène analogue avec l'hydrate 2 $FeCl_3 . 12\, H_2O$; on verrait p. ex. à 35° le rayon corres-

Quand on continue à déshydrater, le point exprimant la composition d'une solution se déplacera le long d'une courbe jusqu'à ce qu'elle ait atteint le point d'intersection avec une courbe suivante. Ici encore il faut faire une restriction pour la courbe D_1. Plus est faible sa teneur en NH_4Cl, plus la portion de courbe parcourue est courte, et quand est atteint le deuxième point d'intersection avec le rayon dont l'origine est en 0, et qui indique le rapport $NH_4Cl : FeCl_3 = 1$, tout le sel double a disparu, et l'on obtiendrait par déshydratation ultérieure une nouvelle solution non saturée. Mais si la solution initiale renferme assez de chlorure d'ammonium, l'extrémité de la courbe pourra être également atteinte. Quant à ce qui se passe après qu'un point d'intersection a été atteint, cela dépend du sens dans lequel est parcourue la courbe suivante. Il faut distinguer deux cas:

A. Les deux courbes sont parcourues en sens inverse. On ne peut dans ce cas quitter le point d'intersection. Mais quand on continue d'évaporer, la deuxième phase solide prend également naissance, et la solution se prend complètement en un mélange des deux.

On obtient ainsi à 45° et à toutes les températures inférieures, quand le deuxième hydrate ne se forme pas, successivement $2\ FeCl_3 . 5\ H_2O$ et D_3 ou l'inverse, suivant la teneur en chlorure d'ammonium. A 35° et plus bas on peut également obtenir $2\ FeCl_3 . 12\ H_2O$ et D_1 ou l'inverse.

B. Les deux courbes sont parcourues dans le même sens. Ceci rend possible le passage d'une solution d'une courbe sur l'autre. Ce passage ne peut toutefois avoir lieu avant que la première phase en présence ait disparu. La deuxième succède donc à la première.

C'est ainsi que successivement on doit voir se transformer les cristaux mixtes en D_1, D_1 en D_2 et D_2 en D_3.

En général ces conclusions sont bien d'accord avec les observations. Mais comme dans le micro-exsiccateur la déshydratation est très énergique, il arrive même très souvent que la nouvelle phase se dépose sur la première, et que dans la goutte solidifiée on trouve à côté les unes des autres toutes les phases solides: D_1, D_2, D_3 et l'hydrate. Cela provient

---

pondant à $^8/_{100}$ couper également deux fois la courbe de cet hydrate. Mais D_1 ne fait jamais défaut, et la solution se prend donc d'abord en un hydrate + D_1. Il faudrait toutefois que par la déshydratation ultérieure, l'hydrate passât de nouveau en solution.

évidemment de ce que la dessiccation s'est faite en moins de temps qu'il n'aurait fallu pour les transformations.

On peut finalement se demander quelles solutions sont stables à diverses températures. Voici la réponse à cette question:

1. A 15° et plus bas, le domaine déjà découvert par M. BAKHUIS ROOZEBOOM, enveloppé par les deux axes et les courbes relatives à $2\ FeCl_3 \,.\, 12\ H_2O$, D_1 et les cristaux mixtes.

2. A 45° un domaine beaucoup plus étendu, enveloppé par les axes et les courbes relatives à $2\ FeCl_3 \,.\, 5\ H_2O$, D_3, D_2, D_1 et les cristaux mixtes.

3. Entre 15° et 45° on ne peut donner des indications certaines, aussi longtemps que l'on n'a pas de données plus précises sur les équilibres où prend naissance $2\ FeCl_3 \,.\, 7\ H_2O$; mais la figure montre déjà qu'à 35° peuvent exister deux domaines de dissolution: l'inférieur semblable à celui relatif à 15°, et un autre supérieur, enveloppé par l'axe $FeCl_3$, les portions supérieures des courbes relatives à $2\ FeCl_3 \,.\, 12\ H_2O$ et D_1 et les courbes relatives à D_2, D_3 et $2\ FeCl_3 \,.\, 5\ H_2O$.

III. LES CRISTAUX MIXTES.

Avant de donner une tentative d'explication de la manière dont se forment ces cristaux jusqu'ici uniques dans leur genre, je désire rapporter quelques observations touchant leurs caractères cristallographiques et optiques.

Propriétés cristallographiques et optiques.

La forme cristalline est presque toujours l'hexaèdre, rarement l'octaèdre. Les cristaux ne sont toutefois pas normalement développés; plus ils grandissent, plus les faces sont nettement développées; souvent les exemplaires sont fissurés, jusqu'à être divisés en plusieurs individus. J'observai à plusieurs reprises de belles mâcles semblables à celles du spath fluor.

La teinte, surtout celle des cristaux riches en fer, ressemble d'une manière frappante à celle du sel double de FRITSCHE. Ils ne sont pas

toujours uniformément colorés en jaune ou en rouge; très souvent on en voit qui offrent un noyau foncé, passant sans transition à une enveloppe presque incolore ou légèrement jaunâtre, bien que, à en juger par le mode de formation, on pouvait attendre tout au plus un passage graduel d'une teinte foncée à une teinte claire.

Le pléochroïsme, que M. Lehmann comparait à celui de D_1, put être à peine observé sur des cristaux obtenus en grand et à croissance lente. Sur les cristaux microscopiques toutefois il est d'autant plus évident qu'ils s'étaient formés plus vite; fréquemment les secteurs du carré, tels qu'on voit les cubes, étaient alors brun clair au-dessus et au-dessous, à peine jaunes à droite et à gauche.

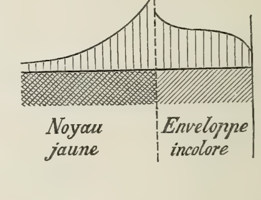
La biréfringence semble être d'autant plus forte que les cristaux se sont déposés plus rapidement. MM. Lehmann et Retgers observèrent le plus souvent, sur les cristaux microscopiques, une biréfringence manifeste; celle-ci faisait défaut, à quelques exceptions près, dans les cristaux à développement lent de M. Bakhuis Roozeboom.

Tous les auteurs ci-dessus rapportent que la biréfringence disparaît au bout de quelque temps, mais surtout quand on chauffe.

Mes expériences ne sont nullement d'accord avec cette affirmation.

Et d'abord, j'ai par le même procédé que M. Roozeboom obtenu de gros cristaux, qui montrent très nettement la biréfringence.

En second lieu, je n'ai pu, au bout de six mois, observer sur mes cristaux la moindre diminution de biréfringence. Il est vrai que des cristaux microscopiques exposés à l'air la perdent assez vite; mais alors il est facile de constater des modifications chimiques (perte d'HCl, etc.). Voici ce que j'ai pu constater quelquefois. Des cristaux formés d'un noyau jaune intense et d'une enveloppe presque incolore montraient une biréfringence dont l'intensité est représentée ci contre, fig. 6. Au bout de quelques jours, la biréfringence avait presque disparu dans la portion colorée, tandis qu'elle s'était conservée presque sans altération dans le bord pâle. Ceci à mon avis montre que la biréfringence est due à une double cause.



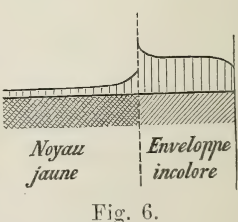


Fig. 7. Fig. 6.

La biréfringence toutefois n'est pas uniformément distribuée; j'ai

donc tâché de faire une esquisse des plus beaux exemplaires, tels qu'ils apparaissent au microscope. Des cristaux très limpides n'éteignent pas tout à fait (fig. 8 et plus généralement fig. 7). La teinte de la fig. 8*a* est rouge, le centre jaune verdâtre; la teinte de la fig. 8*b* est complètement jaune verdâtre.

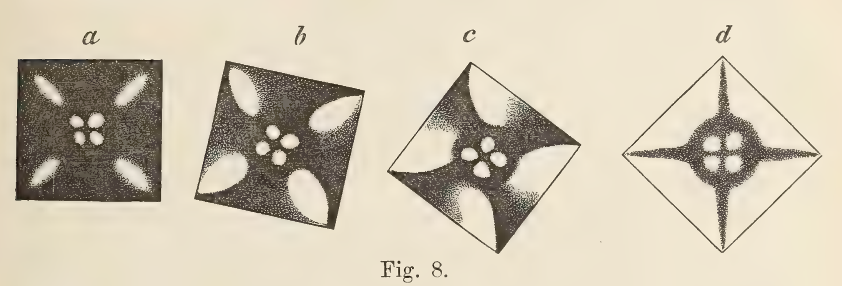


Fig. 8.

Ces cristaux ne montrent pas de pléochroïsme prononcé.

Tâchons à présent de nous faire une idée de la nature des cristaux mixtes. Deux questions sont ici à considérer: la nature du mélange et celle des constituants en présence.

1. On ne peut rien dire de bien certain sur la nature du mélange. Tout ce qui est hors de doute c'est que nous ne pouvons envisager les cristaux mixtes comme un mélange mécanique de deux constituants; dans ce cas en effet ils se comporteraient comme un système de deux phases indépendantes. Il faut à coup sûr les considérer comme un *mélange chimique* homogène, c'est-à-dire comme une phase unique. Ceci entraîne que les constituants, en se mélangeant, exercent les uns sur les autres une certaine influence et ne possèdent donc plus leurs propriétés primitives.

Cependant la stabilité de ce mélange moléculaire est très singulière. Je me contente de signaler les particularités inexplicables qui suivent:

1. Une solution à peu près identique peut déposer des cristaux entièrement différents.

2. Des cristaux appartenant à une même cristallisation continue sont souvent très peu homogènes.

3. Des cristaux, secoués ou agités avec les eaux mères, offrent une teneur en fer relativement très petite.

Des observations pareilles font penser que les cristaux mixtes formés

en solution tranquille renferment plus de chlorure ferrique qu'il ne correspond à un équilibre proprement dit avec la solution. Si cette hypothèse est juste, on comprend aussi que les portions d'un cristal les plus rapidement formées soient les plus riches en fer; ceci serait en harmonie avec la formation de cristaux à noyau riche en fer, les portions périphériques étant pauvres en ce métal.

Il reste donc encore bien des incertitudes relativement à l'équilibre définitif, entre la solution et les cristaux mixtes, sans qu'on puisse jusqu'à présent indiquer la cause de cette variabilité [1].

Si nous considérons les cristaux mixtes au point de vue cristallographique, on se demandera s'il y a oui ou non isomorphisme.

Il n'y a certainement pas d'analogie chimique. Mais alors même que l'on ne tient pas compte de ce critérium, du moment que l'on admet l'isomorphisme, on admettrait par là même que la substance mélangée appartient au système cubique; et l'on serait alors obligé de rapporter entièrement à des tensions la biréfringence et le pléochroïsme. Mais les observations sur les cristaux non homogènes (fig. 6, p. 158) révèlent sans le moindre doute une substance anisotrope mélangée. Il y a en outre des tensions, comme il résulte des faits suivants:

1. les figs. 8, qui sont d'ailleurs inexplicables.

2. la forme en voûte des faces cristallines, du moment que les cristaux s'accroissent. Plus la convexité est forte, plus la biréfringence est forte.

3. la différence de biréfringence, parfois très prononcée, entre les diverses couches d'un même cristal, qui à la lumière ordinaire ne présente qu'une teinte unique.

Nous sommes donc bien forcés par les caractères cristallographiques d'admettre l'existence dans les sels d'une substance anisotrope; il y a en même temps des phénomènes de tension. Il n'y a donc pas d'isomorphisme, mais une orientation parallèle est parfaitement possible. Je ne m'arrêterai pas ici, faute de faits suffisants, à des considérations théoriques sur la constitution d'une phase solide complexe de cette nature.

---

[1]) M. Stortenbeker (*Zeitschr. f. physik. Chem.* Bd. 22, p. 64) a observé quelque chose d'analogue chez de vrais mélanges isomorphes.

II. Quelle est la substance qui peut être mélangée au sel ammoniac? Nous avons le choix entre:

α. le chlorure ferrique anhydre.
β. un de ses hydrates.
γ. un sel double.

Il me semble que le phénomène de mélange devient toujours de plus en plus compliqué, à mesure que l'on admet la coexistence d'une substance plus complexe. Nous en savons toutefois trop peu sur la manière dont le mélange s'opère pour que cette considération puisse nous guider dans le choix des corps en présence. L'hygroscopicité ne peut guère nous faire décider en faveur de l'une ou de l'autre des combinaisons possibles, puisque nous avons admis que leurs propriétés ont dû être modifiées.

La forme de l'isotherme qui, si l'on pouvait obtenir la série complète des mélanges, se terminerait au point correspondant à la solution saturée du constituant supplémentaire, plaide plutôt en faveur d'un sel double quelconque que du chlorure ferrique ou d'un de ses hydrates, attendu que cette isotherme se dirige après un crochet vers la droite (fig. 2). Cependant si l'on considère un certain nombre des courbes données par M. STORTENBEKER [1]), on ne se hasardera plus de nouveau à établir une conclusion.

Il resterait encore la teneur en eau pour juger de la nature du corps mélangé. D'après le résultat rapporté ci-dessus, l'ordre de probabilité serait: un hydrate avec 7 mol. H_2O environ, — D_3 avec 4 H_2O —, D_1 avec 2 H_2O et finalement D_2 ou $FeCl_3$ anhydre. Malheureusement nous sommes trop dans l'incertitude relativement à la question de savoir jusqu'à quel point nous pouvons attribuer au corps mélangé l'eau trouvée, pour émettre une hypothèse quelque peu certaine. Nous ne sommes donc guère avancés en nous plaçant au point de vue chimique; voyons si les propriétés cristallographiques nous renseignent mieux.

Si nous admettons que la teinte n'est que légèrement influencée par le corps mélangé au chlorure d'ammonium, cette teinte et le pléochroïsme plaident contre la présence de chlorure ferrique, d'un de ses hydrates ou de D_2. La présence de D_3 est exclue parce que ce corps a

---

[1]) *Zeitschr. f. physik. Chem.*, Bd. 17, p. 643.

toujours été reconnu complètement isotrope. Au contraire, l'hypothèse que D_1 est le corps mélangé ne rencontrerait aucune difficulté, ce qui était d'ailleurs déjà l'opinion de M. LEHMANN.

Admettons donc comme le plus probable que D_1 soit mélangé au chlorure d'ammonium; cette hypothèse ne peut guère rencontrer de difficultés. Il reste encore à expliquer la disparition de la biréfringence jadis observée. On sait que d'après M. RETGERS [1]) le corps supplémentaire serait d'abord l'hydrate anisotrope $FeCl_3 . 7 H_2O$, qui se transformerait plus tard en D_1.

Cette hypothèse me semble inadmissible, attendu qu'un agrégat confus de cristaux biréfringents (D_1) ne peut jamais être isotrope. On ne voit pas en effet pourquoi la transformation s'opérerait, et d'ailleurs il devrait prendre naissance une solution, ce qui n'est pas le cas.

L'hypothèse de MM. BAKHUIS ROOZEBOOM et RETGERS, suivant laquelle la disparition de la biréfringence, quand on chauffe, doit être attribuée à la fusion de l'hydrate inclus ($2 FeCl_3 . 7 H_2O$ à 32°), a été émise parce que les auteurs n'ont pas suffisamment tenu compte de la modification probable du point de fusion de ce corps. Ici aussi il y a désaccord entre mes expériences et celles de mes devanciers. Des cristaux mixtes, chauffés en tube fermé pendant des heures à 130—140°, n'avaient perdu que peu de chose de leur biréfringence; le reste se conserva encore pendant plusieurs mois.

Des solutions chauffées jusqu'au voisinage de 80° donnèrent des cristaux mixtes, qui ne s'écartaient ni par la forme, ni par la couleur, ni par quelque autre propriété, des cristaux obtenus à température ordinaire.

Cela plaiderait plutôt contre la présence du septième hydrate. Cependant cette conclusion n'est pas absolument permise, attendu que nous ignorons de combien le point de fusion pourrait être élevé par l'addition de chlorure d'ammonium.

Avec l'hypothèse de la présence de D_1 est seul en désaccord le degré d'hydratation des cristaux mixtes. Nous avons déjà vu plus haut combien de causes perturbatrices peuvent rendre ce dosage incertain. Cependant il est encore ici impossible de trancher la question.

---

[1]) *Zeitschr. f. physik. Chem.*, Bd. 10. p. 550.

On voit donc que ce travail ne peut entièrement nous satisfaire, attendu que nous n'avons pu réussir à étayer une hypothèse quelconque par des raisons qui suffisent à écarter les autres. Mais nous avons pu reconnaître que le domaine des phénomènes de mélange dits anormaux doit faire l'objet d'un grand nombre de nouvelles recherches tant théoriques que pratiques, avant que nous puissions reconnaître ce qui les distingue des mélanges normaux. Il reste même à savoir si l'on pourra tracer ici une limite réelle. Il sera nécessaire de se faire une représentation plus complète de l'état d'équilibre entre les molécules hétérogènes, qui constituent ensemble un cristal, et de la manière dont ces édifices moléculaires se comportent dans les solutions, qui avec chacun des constituants séparés ne sont possibles que dans des conditions toutes différentes.

Résumé.

Les isothermes de solubilité dans le système: eau, chlorure d'ammonium et chlorure ferrique ont été déterminées à 25°, 35°, 45°. Deux nouveaux sels doubles furent découverts à cette occasion:

$$FeCl_3 \,.\, NH_4Cl \text{ et } 2\, FeCl_3 \,.\, NH_4Cl \,.\, 4\, H_2O.$$

Ce dernier sel cristallise dans le système régulier; c'est la combinaison jadis considérée comme l'hydrate régulier du chlorure ferrique. Il prend naissance dans des solutions ne renfermant que de minimes quantités de sel ammoniac.

La courbe de solubilité pour le sel double déjà antérieurement connu, $FeCl_3 \,.\, 2\, NH_4Cl \,.\, H_2O$, a, surtout aux températures élevées, une forme telle que la concentration d'une partie des solutions saturées doit amener d'abord la cristallisation, puis la redissolution du sel double.

Quant à la nature des cristaux mixtes, on ne peut encore jusqu'ici rien en dire de certain. Le plus probable, c'est que les constituants en sont le sel double nommé ci-dessus et le chlorure d'ammonium.

DE L'EXISTENCE D'UN PRINCIPE CONTAGIEUX VIVANT FLUIDE, AGENT DE LA NIELLE DES FEUILLES DE TABAC

PAR

M. W. BEIJERINCK.

En 1885 M. Adolf Mayer [1]) montra que la maladie dite nielle (Mosaikkrankheit ou Blattfleckenkrankheit des auteurs allemands), que présentent les feuilles de tabac, est contagieuse. Il exprima le suc de plantes malades, en remplit des tubes capillaires, et piqua au moyen de ceux-ci les feuilles et les tiges de plantes saines croissant en plein air. Au bout d'une ou deux semaines ces individus furent attaqués de la même maladie. L'auteur ne put trouver au microscope, dans les feuilles malades, ni bactéries ni parasites d'autre nature. J'étais à cette époque le collègue de M. Mayer à l'école d'agriculture de Wageningen; il me montra ses expériences, et, pas plus que lui, je ne pus déceler dans les plantes attaquées des microbes, auxquels on pourrait attribuer la maladie. Cependant mes connaissances bactériologiques étaient à cette époque trop incomplètes pour que je pusse reconnaître à mes observations directes pleine force démonstrative.

Je me suis depuis lors continuellement occupé de recherches bactériologiques, et quand j'eus découvert en 1887 les bactéries des nodosités des Légumineuses, je repris aussi l'étude de la nielle du tabac. Mais de nouveau le résultat fut négatif. Cependant dans toutes les expériences que j'avais faites jusqu'à cette époque, c'était ou bien l'examen au microscope qui devait trancher la question, ou bien

---

[1]) *Landwirthschaftliche Versuchsstationen.* Bd. 32, p. 450, 1886.

des méthodes de culture, mais qui n'avaient été appliquées qu'en vue de la présence d'organismes aérobies. Je n'était donc pas exclu que dans les tissus végétaux auraient vécu des anaérobies en petit nombre, qui, tout en se dérobant à l'observation directe, auraient cependant pu, comme p. ex. la bactérie du tétanos, attaquer les tissus voisins par l'intermédiaire de virus solubles et morts, c'est-à-dire non susceptibles de reproduction. On sait en effet que souvent les cellules des végétaux supérieurs renferment des matières colorantes réduites [1]), qui se colorent au contact de l'air, de telle sorte que l'on ne saurait nier a priori la présence d'organismes anaérobies dans les individus de tabac. S'il est vrai que la présence de pareils microbes dans les organes aériens verts de cette plante est très improbable, la découverte de la microaérophilie chez les anaérobies [2]) devait nous engager à la plus grande prudence, surtout en raison de l'importance fondamentale des faits dont il s'agit ici. Il semblait tout particulièrement désirable de faire de nouvelles recherches sur les microbes vivant dans le sol, à la surface des racines.

Mais quand je me fus donné la plus grande peine pour découvrir dans les feuilles malades ou les racines des plantes attaquées, ou dans leur voisinage immédiat, des organismes anaérobies, capables d'avoir provoqué la contagion, toujours avec un résultat négatif; et que j'eus finalement acquis la certitude que de pareils organismes faisaient réellement défaut, je ne pouvais plus douter que la nielle est une maladie infectieuse, mais n'est pas provoquée par des microbes.

Vers cette époque, en 1897, je fus en mesure de disposer du nouveau laboratoire de bactériologie de l'Ecole polytechnique de Delft. Une serre avec installation pour le chauffage y est attachée, dont je pus profiter pour continuer l'étude de la nielle. Je pus faire ainsi une série d'expériences d'inoculation irréprochables, dont je donnerai brièvement les résultats ci-dessous.

Mes plantes appartenaient surtout à la variété hollandaise d'Amerongen, mais provenaient aussi en partie de graines achetées à Erfurt [3]).

---

[1]) Je rappellerai p. ex. la présence d'indoxyle dans le vouède.

[2]) Les organismes anaérobies obligatoires ont-ils besoin d'oxygène libre? *Arch. Néerl.*, 2e série. T. II. 1899, p. 397.

[3]) Je reçus de divers côtés des plantes malades; j'en remercie ici ceux qui m'ont obligé.

1. *L'infection n'est pas le fait de microbes, mais d'un virus vivant fluide.*

Je constatai d'abord que le suc des plantes malades, après avoir traversé un filtre de porcelaine, qui retient tous les organismes aérobies, demeure virulent. Toutefois je ne me suis pas borné à rechercher les aérobies seuls, mais je me suis astreint en outre à des expériences très délicates pour déceler des microbes anaérobies dans le suc filtrant des bougies. Toujours le résultat fut négatif, et le suc employé aux essais semblait donc parfaitement stérile.

La quantité de suc filtré nécessaire à inoculer un plant de tabac est extrêmement petite. Une gouttelette introduite au moyen d'une seringue de Pravaz au bon endroit suffit à infecter un grand nombre de feuilles et de rameaux. Le suc exprimé de parties malades permet d'inoculer un nombre indéfini de plantes saines et de leur communiquer la contagion, ce qui démontre que le virus, bien que liquide, se multiplie dans l'individu vivant.

Cependant les expériences avec le suc ayant passé les bougies restent sujettes à critique, parce que la nature corpusculaire du virus ne peut pas être par là définitivement écartée. C'est pourquoi j'ai eu recours aux expériences de diffusion suivantes, qui me semblent avoir donné à ce poir de vue des résultats absolument indiscutables.

Je d ai à la surface de plaques épaisses et larges d'agar des gouttes du uc exprimé de feuilles malades, ou bien des fragments de ces feuilles écrasées. Je laissai ainsi le virus se propager dans la masse par diffusion, dans l'espoir de le séparer de cette manière de la substance foliaire et de toutes les bactéries. En effet, le virus, s'il est susceptible de diffusion, pourrait pénétrer latéralement comme en profondeur dans l'agar, abandonnant complètement toutes les particules solides, aussi bien les invisibles que les bactéries tant anaérobies qu'aérobies ainsi que leurs spores. L'expérience trancherait donc la question de savoir si le virus est réellement diffusible et par suite soluble dans l'eau; ou bien, si n'étant pas diffusible quoique extrêmement divisé, il faut cependant le considérer comme corpusculaire, c'est-à-dire comme un contagium fixe. Or, on remarque que le corps qui provoque l'infection peut pénétrer jusqu'à une profondeur assez sensible dans les plaques d'agar, comme il résulte des faits suivants.

Quand je jugeai le temps écoulé suffisant pour que le virus, dans l'hypothèse de sa diffusibilité, eût pénétré à une profondeur sensible dans la plaque, je lavai cette dernière à l'eau, puis avec une solution de sublimé, et finalement, à l'endroit où avait été déposé la bouillie de feuilles attaquées ou le suc exprimé, j'enlevai au moyen d'une spatule de platine à bords tranchants une couche d'agar d'environ un demi-millimètre d'épaisseur. La masse immédiatement sous-jacente fut alors enlevée en deux couches successives, et ces deux portions servirent à inoculer des plantes saines. Les résultats ne purent laisser aucun doute: dans les deux cas se montrèrent les phénomènes caractéristiques de l'infection, très-intenses avec les portions supérieures, moindres avec les portions plus profondes [1]). Au bout de dix jours le chemin parcouru par le virus aura atteint au moins deux millimètres, peut être encore plus. Bien que la diffusion ne se soit fait sentir ainsi que sur un espace de quelques millimètres, il semble néanmoins démontré par le fait même que le virus est réellement liquide ou dissous, et non corpusculaire. Ce résultat pourrait avoir un intérêt particulier en ce qu'il rend possible de concevoir une propagation analogue de corps spécifiques vitaux dans la masse des méristèmes des plantes [2]).

Le suc filtré à travers les bougies agit sur les plantes d'une manière un peu moins intense que le suc exprimé et non encore filtré. Cela résulte du fait suivant. Le suc frais ne provoque pas seulement les taches particulières, caractéristiques de la maladie, suivies de la mort des parties panachées, — quand on emploie des quantités un peu considérables, ce suc donne de plus naissance à des vraies déformations des feuilles qui restent souvent petites, parce que la nervure médiane ne se développe pas, deviennent plus ou moins lobées par suite de troubles dans l'accroissement marginal, et présentent fréquemment une nervation palmée, faisant que ces feuilles ne ressemblent plus du tout à des feuilles de tabac. Si l'on désire provoquer des déformations pareilles au moyen du suc

---

[1]) L'albumine d'œuf et la fécule de pomme de terre bouillie pénètrent lentement dans les plaques d'agar, ce qui se démontre aisément pour ce dernier corps au moyen de l'iode. Des gouttes d'amidon soluble, déposées sur les plaques de gélatine, diffusent beaucoup plus vite que l'amidon ordinaire, et se propagent ainsi latéralement jusqu'à une distance assez considérable.

[2]) Je suis déjà arrivé jadis à une opinion analogue pour ce qui concerne les substances cécidiogènes dans la formation des galles; ces corps doivent être également solubles dans l'eau et capables de diffuser dans les méristèmes.

découlant des bougies, cela est possible, mais à condition de faire usage de quantités bien plus considérables. D'où l'on conclura que le virus est retenu dans les pores du filtre, tout au moins au début de la filtration. Il serait tout à fait erroné de vouloir en déduire que le virus est de nature corpusculaire, comme le montre l'expérience suivante.

On sait que la diastase du malt se compose essentiellement d'un mélange de deux amylases, la granulase et la maltase, que l'on peut séparer l'une de l'autre par diffusion [1]). Si p. ex. on dépose une goutte d'extrait de malt sur une plaque de gélatine renfermant de l'amidon, la maltase ne tarde pas à diffuser plus rapidement que la granulase. Tandis que la maltase forme aux dépens de l'amidon de l'érythrodextrine et du maltose, la granulase donne naissance à des dextrines non colorables par l'iode et à du maltose, aux dépens à la fois de l'amidon et de l'érythrodextrine. L'action de l'iode sur le champ de diffusion du mélange des diastases pourra révéler les quantités relatives de maltase et de granulase par l'apparition d'un anneau rouge d'érythrodextrine sur champ bleu, l'anneau enveloppant le champ incolore de la granulase. Si l'on filtre le même extrait de malt à travers une bougie de porcelaine, on remarque en répétant l'expérience de diffusion avec les premières portions filtrées, que l'anneau de la maltase est beaucoup plus large. Cela montre que les pores du filtre retiennent plus énergiquement la granulase, dont la diffusion est plus difficile que celle de la maltase. Plus tard, quand les parois du filtre sont saturées de granulase, l'anneau de maltase revient à sa largeur primitive. Néanmoins la granulase est un corps très soluble dans l'eau.

Il fallait donc s'attendre à ce qu'un corps difficilement diffusible, tel que le virus, filtrerait au début sous une forme un peu diluée, sans consister pour cela en corpuscules solides [2]).

Bien que je sûs depuis longtemps que les bactéries ne sont pas direc-

---

[1]) Le troisième enzyme de l'extrait de malt, la glucase, ne s'y trouve qu'en très petite quantité.

[2]) Aussi ne saurais-je me rallier à l'opinion de M. Löffler, qui conclut à la nature corpusculaire du virus de la fièvre aphteuse (*Centralbl. f. Bacteriol.* Erste Abteilung. Bd. 24, p. 570, 1898).

Il serait intéressant de savoir si les solutions aqueuses d'or et de platine, préparées par M. Bredig au moyen de l'arc électrique, entre des électrodes de ces métaux, passent les pores des bougies, et peuvent diffuser dans la gélatine ou la gelée d'agar.

tement intéressées dans l'infection, j'ai voulu cependant mettre ce point hors de doute à tous les égards. J'ai donc procédé à de nombreuses inoculations de mes individus au moyen des microbes qui se rencontraient par hasard sur les feuilles de tabac malades, ainsi qu'avec les formes qui se développèrent dans le suc exprimé. Quand les expériences étaient bien faites, j'obtenais régulièrement des résultats négatifs; jamais une culture privée de virus n'a provoqué de phénomène d'infection. Je montrerai cependant au § 9 que dans certaines circonstances il n'est pas facile de séparer complètement du virus les bactéries isolées du suc des feuilles malades. Même après transport, ces bactéries peuvent encore renfermer suffisamment de virus pour provoquer des phénomènes extrêmement remarquables (albinisme).

Si l'on veut donc faire une expérience exacte pour établir si un microbe isolé d'une plante malade n'est pas capable de provoquer la contagion, il faudra procéder à une culture en colonies en y mettant le plus grand soin, et partant des germes isolés et lavés à grande eau. Parfois même des transports répétés seront-ils nécessaires, que l'on continuera jusqu'à ce que les dernières traces du virus absorbé ou adhérent aient disparu.

Je crois que les observations précédentes ont leur utilité. J'y vois notamment une analogie avec ce que l'expérience a appris en pathologie, savoir que les agents de certaines maladies infectieuses perdent leur virulence par la culture en dehors de l'organisme, mais sont capables de l'augmenter par le passage répété d'animaux sensibles. L'analogie il est vrai n'est pas très étroite mais me semble cependant indubitable.

2. *Seuls des organes végétaux en voie d'accroissement, où s'accomplissent des divisions cellulaires, sont susceptibles d'infection; là seulement le virus se multiplie.*

Parmi les tissus et les organes du tabac, seuls ceux qui à la fois sont en voie de croissance rapide, et le siége de divisions cellulaires, sont attaqués par le virus; tous les tissus adultes sont à l'abri de l'infection, mais capables de transporter le virus dans des conditions déterminées. Les feuilles qui croissent encore, mais n'ont plus que la période d'élongation des cellules à parcourir, ne se laissent plus infecter, bien qu'elles soient même alors parfaitement aptes à transporter le virus vers la tige.

Si l'on inocule la tige, ce sont les feuilles embryonnaires qui sont

seules infectées, ainsi que les feuilles nouvelles qui se développent aux dépens du point végétatif. Il en est de même quand on infecte les jeunes feuilles; le virus retourne des feuilles dans la tige, et va contaminer le bourgeon axillaire; ou bien il remonte pour attaquer le bourgeon terminal. Si l'on fait usage pour l'infection d'organes adultes, soit tige soit feuilles, on est certain de ne pas réussir, dès que l'on a pris peu de virus. Evidemment ce dernier est retenu par les cellules adultes, et est donc inactif. Mais quand on injecte une grande quantité de poison, celui-ci peut se répandre des parties adultes dans les néo-formations voisines, et les infecter.

Cependant, il me paraît établi que le virus ne saurait se multiplier et propager la contagion que s'il est contenu dans des tissus en voie de division cellulaire. Les tissus adultes, et même ceux qui sont encore en voie d'élongation de leurs cellules, constituent un milieu tout à fait défavorable. Le virus, sans pouvoir croître par lui-même, est entraîné dans la croissance des cellules en division, et s'y multiplie énormément, sans perdre en rien son individualité. On comprend ainsi qu'en dehors de la plante aucun pouvoir de multiplication ne puisse être observé. Je pus d'autre part conserver pendant plus de trois mois [1]) du suc clair, ayant passé la bougie, et privé de toute bactérie, sans qu'il perdît sa virulence ou même la diminuât en apparence. Néanmoins je ne pus observer une augmentation quelconque des propriétés contagieuses, même au début de l'expérience; et cependant le suc était préparé non seulement par l'écrasement de parties malades, mais aussi en y ajoutant celui de jeunes bourgeons sains et de jeunes feuilles saines. Si donc le virus avait pu se multiplier par nutrition de la manière ordinaire, cette multiplication aurait très probablement eu lieu. D'ailleurs quand on ensemence un peu de virus en un point d'une gélatine de culture appropriée, la couleur et l'indice de réfraction de cette gélatine demeurent visiblement inaltérés en tous les points.

Il est vrai qu'il est très difficile de juger de la quantité de virus dont on se sert pour l'inoculation, et comme la question de la multiplication de ce virus est des plus importantes, il sera nécessaire d'instituer de nouvelles expériences. En attendant, et comme je l'ai dit, je dois admettre

---

[1]) Quant à la durée de la conservation du suc exprimé, je ne saurais encore rien en dire; elle dépasse dans tous les cas trois mois.

que le virus n'est capable de multiplication que s'il est mélangé au protoplasma vivant et en voie de croissance de son hôte.

La manière dont le virus se comporte à l'égard des tissus en voie de croissance rappelle les phénomènes analogues dans la cécidiogénèse; en effet, les substances cécidiogènes n'affectent que les cellules en voie de développement. Mais ces dernières substances se comportent au point de vue de leur déplacement d'une tout autre manière: elles doivent pour agir être introduites dans les tissus méristématiques, et ne circulent que dans ces tissus; jamais elles ne se déplacent, comme le virus, de parties adultes aux méristèmes éloignés.

Le mode de multiplication du virus rappelle à beaucoup de points de vue celui des amyloplastes et des chromoplastes, qui ne croissent également qu'avec le protoplasme cellulaire, mais mènent cependant une existence indépendante et fonctionnent isolément.

3. *Circulation du virus dans la plante. Divers modes d'infection, infection locale et générale.*

Dans l'infection artificielle le virus peut se déplacer avec le courant aqueux dans les faisceaux fibro-vasculaires. Je ne crois pas cependant que le xylème constitue le canal normal dans la plante non blessée. Si en effet on inocule de jeunes feuilles, au moment où elles allongent leurs cellules, ou plus tard, à l'état adulte, ces feuilles, comme nous l'avons vu, demeurent complètement normales, tandis que le virus retourne à la tige pour aller infecter des néo-formations situées à un niveau supérieur. Or il me paraît qu'un pareil mouvement n'est possible qu'en empruntant la voie de ce qu'on nomme la sève descendante, c'est-à-dire le liber. L'existence d'un courant qui dans les conditions normales parcourrait les feuilles en suivant le bois ou le parenchyme, tout en se dirigeant vers la tige, n'est pas très probable; on pourrait cependant l'admettre dans le xylème si la transpiration est forte.

Si le virus se meut réellement dans le liber, le sens du mouvement doit pouvoir être tout aussi bien ascendant que descendant, et être soumis aux lois qui régissent la direction du mouvement des matières nutritives ordinaires, soit, lors du dépôt comme matériaux de réserve „vers le bas", soit lors de la nutrition des néo-formations „vers le haut". Le courant doit donc, selon les circonstances, être dirigé tantôt vers

le sommet tantôt vers la base de l'organe. Les phénomènes d'infection sont parfaitement d'accord avec cette idée.

Le lent déplacement du virus le long du liber se traduit, à ce qu'il me semble, d'une manière assez curieuse dans la disposition relative des feuilles attaquées après une infection locale de la tige. Souvent (peut-être toujours) la feuille où sont apparus les premiers symptômes est située immédiatement au-dessus de la blessure résultant de l'inoculation. Dans le cas où le lieu de l'infection est étroitement circonscrit, par exemple une simple piqûre peu profonde au moyen d'une seringue de Pravaz, la deuxième feuille attaquée peut être exactement, la phyllotaxie étant $^3/_8$, la neuvième au-dessus de celle affectée en premier lieu. En ce moment, peut-être aussi plus tôt, il y a une propagation, que l'on pourrait dire en éventail, du virus, grâce à laquelle les séries foliaires voisines, et finalement toutes les feuilles sur le pourtour de la tige, sont attaquées. Il est curieux que le point végétatif absorbe plus difficilement le virus que ses néo- formations; pour mieux dire il peut s'en débarrasser; en effet, il est établi que dans certaines conditions il peut s'y former plus tard des organes sains.

Ce qui me porte à croire que le virus peut aussi se propager le long des faisceaux ligneux et atteindre par cette voie les feuilles embryonnaires, c'est que beaucoup de mes plantes ont donné des feuilles extrêmement déformées à leur sommet, et dès le moment où elles se dégageaient du bourgeon, tandis qu'à cette époque les phénomènes généraux de la maladie ne s'observaient pas encore dans la portion inférieure des mêmes limbes. C'est comme si une grande quantité de virus s'était répandue instantanément dans la portion apicale de la néo-formation embryonnaire; or ceci ne paraît possible que grâce au courant d'évaporation, le long des faisceaux ligneux. Des feuilles pareilles présentent plus tard les phénomènes ordinaires de la maladie, mais alors on sera plus tenté de considérer le courant des matières plastiques comme charriant le virus.

Le virus est susceptible d'être emporté très-loin, en franchissant de longues distances dans les tiges et les racines. Cela se démontre par des expériences d'infection au moyen de la terre des pots où ont été cultivés des plants de tabac. Pour me rapprocher autant que possible des conditions naturelles, j'ai disposé les expériences d'une manière très simple, décrite aux § 6 et 7. Il suffira de mentionner ici que des plantes déjà hautes de deux décimètres et davantage, et

dont les feuilles inférieures avaient déjà péri depuis longtemps, furent facilement infectées par la racine, au moyen de terre renfermant le virus sec, et purent donc être ainsi rendues malades. De même que dans l'infection par piqûre, toutes les parties adultes, même celles qui sont encore en voie d'élongation, restent saines; seules les feuilles nouvelles formées aux dépens des bourgeons terminaux et axillaires présentent les symptômes de la maladie.

Le déplacement est lent dans ces conditions, et les symptômes se laissent parfois attendre au moins trois semaines à un mois à partir de l'inoculation. Mais cet intervalle dépend du développement de la plante, de telle sorte que des plantules récemment germées, dont on blesse les racines, montrent plus vite les attaques de la maladie. Mes expériences sur les plantules non blessées ne sont pas encore terminées, de sorte que je ne saurais encore indiquer par quelle voie le virus pénètre dans la plante complètement normale. Il est clair que cette question n'est pas sans importance au point de vue pratique, bien que les plants de tabac soient repiqués après la germination, ce qui produit infailliblement un grand nombre de blessures par l'arrachement des fibres radicellaires, autant de portes ouvertes au virus.

Pour se convaincre en très peu de temps de la virulence du contagium, on ne peut mieux faire que de blesser la jeune tige aussi près que posible du bourgeon terminal, sans endommager celui-ci, au moyen d'un petit scalpel, et d'introduire dans la blessure un fragment de tissu contaminé frais. Les feuilles développées à partir de ce moment présentent nettement au bout de dix à douze jours les premiers symptômes de la maladie, et au bout de trois semaines la nielle est évidente, même pour un œil inexercé [1]).

Ce qui est remarquable, c'est la différence entre les plantes infectées par le sol et celles où le virus a pénétré par des blessures de la tige. Tandis que les premières présentent le tableau d'une infection générale dès le moment que les symptômes apparaissent, c'est-à-dire que les feuilles attaquées sont placées sur tout le pourtour de la tige, chez les dernières l'infection reste d'abord localisée sur une orthostique foliaire, et n'envahit que plus tard les séries voisines.

[1]) J'ai pu récemment, en inoculant des portions encore bien plus jeunes des bourgeons, réduire à trois jours l'intervalle entre l'inoculation et l'apparition de la maladie.

4. *Le virus se laisse sécher sans perdre ses propriétés infectieuses.*

Des fragments de feuilles malades desséchées, introduites dans des plantes saines, étaient encore capables de l'infecter même après avoir été conservées pendant deux ans dans mon herbier. De même des fragments de papier à filtrer, imbibés du suc exprimé de plantes contaminées, et prudemment séchés à 40° C. Des parcelles des feuilles suffisent à l'inoculation, et celle-ci peut donc s'opérer au moyen de quantités à peine appréciables du virus. Cependant la virulence des matériaux séchés est toujours inférieure à celle des matériaux frais, ce que j'attribue à ce que le virus est détruit partiellement lors de la dessiccation. Je ne crois pas qu'il se transforme en une modification moins active, car j'obtins avec peu de virus frais des phénomènes en apparence identiques à ceux provoqués par beaucoup de virus sec. Aussi me paraît-il encore douteux si l'on peut bien appliquer ici le mot „virulence". J'introduisis le virus sec dans les tiges et les nervures médianes des jeunes feuilles, ce qui me conduisit aux résultats ordinaires.

Je ferai encore remarquer que le précipité, formé par l'alcool dans le suc exprimé, conserve sa virulence après dessiccation à 40° C. Mais l'alcool concentré est également inoffensif pour les spores de plusieurs espèces de bactéries.

5. *Le virus peut passer l'hiver dans le sol, hors de la plante et à l'état sec.*

En l'automne de 1897, je laissai périr par dessiccation une plante contaminée, placée sous un hangar dans un grand pot à fleurs. La plante fut arrachée, la terre adhérant aux racines, en secouant celles-ci, réintroduite dans le pot, et celui-ci avec son contenu conservé à sec. Le printemps suivant, je distribuai cette terre sur quatre pots partiellement remplis de terre fraîche. L'un de ces pots était plus grand que les autres et reçut trois plantes; dans chacun des trois pots plus petits fut placée respectivement une seule plante; toutes avaient plusieurs feuilles, dont les inférieures étaient déjà mortes. Toutes ces plantes étaient incontestablement tout à fait saines. Au bout de quatre semaines environ elles étaient dans l'état suivant. Des trois individus dans le grand pot, un était attaqué, les deux autres étaient sains et le restèrent jusqu'à

la fin de l'expérience. Les individus dans les trois petits pots ont tous pris la contagion. L'un d'eux se développa mal dès l'abord, présenta les symptômes de la nielle à un degré très violent, et ne tarda pas à développer les feuilles monstrueuses particulières, si caractéristiques pour l'infection artificielle par blessure, dont les effets sont plus prononcés. La plante a développé aussi quelques feuilles tout à fait chlorotiques. Comme d'ailleurs les autres phénomènes typiques de la maladie étaient très prononcés chez cette plante, il est certain que le principe contagieux peut conserver son entière virulence dans le sol sec, et après un hiver entier. Les autres plantes montrèrent le cours régulier de la maladie. Comme dans le cas de quelques-unes d'entre elles j'avais agité la terre dans les pots au moyen d'un morceau de bois, je soupçonne que la plante monstrueuse avait été fortement endommagée aux racines, ce qui avait ouvert des voies d'accès nombreuses au virus.

6. *Autres expériences d'infection par les racines.*

Le 6 juillet 1898, une série de plantes saines, cultivées en pot et ayant atteint plusieurs décimètres de haut, furent infectées de la manière suivante. Un individu fortement attaqué fut extrait du sol avec la motte de terre adhérente, puis la terre recueillie en secouant et répartie par petites portions sur la terre des individus en pots, tout près de la tige principale. J'arrosai alors au moyen de l'eau de la canalisation, et enfonçai la terre infectante, tout en évitant de blesser les racines. Au bout d'environ quatre semaines toutes les plantes en expérience présentèrent les symptômes de l'infection générale dans les feuilles nouvellement dépliées. Vers cette époque, je fus surpris de voir commencer une période d'amélioration, si bien que vers la fin d'août je considérais les plantes comme saines. Plus tard cependant les feuilles sont redevenues malades, quoique sous une forme assez bénigne.

Je crois devoir conclure de ces expériences, que les racines normales sont capables d'absorber à travers leur épiderme clos le virus présent dans le sol. J'admets cependant que cette conclusion n'est pas inévitable, car peut-être des animaux vivant sous la surface du sol ont-ils, en blessant les racines, rendu possible ou favorisé la pénétration du virus. Seules des expériences avec des plantes cultivées en solutions nutritives pourront-elles, à mon avis, trancher définitivement cette question.

7. *Le virus est paralysé à la température d'ébullition. Action de la formaline.*

J'ai longtemps songé à la possibilité qu'il y aurait en jeu, dans l'infection, un anaérobie quelconque. Ce fut surtout après que j'eus appris à connaître les propriétés d'un groupe de ces organismes, répandu dans l'engrais et les matières fécales, et que je nomme „bactéries du scatol'' que je crus avoir des raisons pour une pareille hypothèse. La microaérophilie est chez ces formes de telle nature que l'on est forcé de conclure à une consommation d'oxygène relativement forte. De plus, beaucoup de variétés ont des spores si exceptionnellement petites, soit sphériques soit ellipsoïdales, que l'on ne saurait complètement nier la possibilité de leur passage à travers les pores des bougies. C'est pourquoi j'ai fait un certain nombre d'expériences au moyen de sucs bouillis, fraîchement exprimés ou filtrés sur bougie.

Ces expériences ont conduit à un résultat absolument négatif pour la présence de spores bactériennes. L'ébullition détruit complètement le virus. Même 90° C. ne sont pas supportés, la caléfaction à ce degré pendant une courte durée suffit déjà à le paralyser. Je n'ai pas d'ailleurs jusqu'ici déterminé le minimum de température, mais je ne doute pas qu'il ne peut être question ici que de simples températures de pasteurisation. En réalité, ces résultats suffisent déjà indépendamment de ce qui précède à écarter une fois pour toutes l'idée d'organismes anaérobies et de leurs spores.

C'est peut être ici le moment de dire un mot de la stérilisation des instruments servant aux expériences, surtout de la seringue de Pravaz. La modification apportée par M. Koch à cet instrument est sans le moindre doute favorable à la stérilisation, seulement la poire de caoutchouc ne permet pas d'injecter les liquides sous une pression aussi forte qu'avec la forme primitive. J'ai donc essayé de stériliser cette dernière, qui ne supporte pas bien l'application de la chaleur, au moyen de formaline. Mais ceci ne réussit qu'incomplètement, et seulement à condition de faire usage de grandes quantités du stérilisant. Des solutions faibles de formaline, mélangées au virus, ne détruisent pas celui-ci. Cependant le temps d'incubation est modifié, si bien que la maladie peut ne devenir manifeste que six semaines ou davantage après l'inoculation. Dans tous les cas on doit être certain avant de se servir de la seringue que les dernières traces de formaline sont complètement éva-

porées; car j'ai remarqué que la formaline est très vénéneuse pour les cellules du tabac, encore beaucoup plus que pour le virus lui-même. Je reviendrai encore là-dessus au § 9. Ici je relèverai simplement que la formaline, quand elle pénètre dans les vaisseaux du végétal, est transportée avec une rapidité remarquable dans les nervures foliaires, dont les cellules vivantes meurent bientôt. L'injection prudente de formaline dans le pétiole, de manière que les faisceaux ligneux ne soient pas mécaniquement endommagés, permet de détruire tous les tissus vivants pétiolaires, sans entraver en rien le courant de sève; de telle sorte que la feuille reste fraîche et peut continuer sa croissance.

8. *Diverses manifestations de la maladie. Production de feuilles monstrueuses par de grandes quantités de virus.*

A mon avis, la nielle des feuilles de tabac est, dans sa forme bénigne, une maladie des grains de chlorophylle; dans ses formes plus intenses c'est une affection générale du protoplasme vivant [1]). Voici le cours de la forme bénigne. Quand on inocule le virus en blessant les tiges au-dessous du bourgeon terminal, les feuilles qui se développent dans le courant des dix premiers jours restent saines. Les jeunes feuilles qui se développent plus tard présentent sur toute leur surface un aspect bariolé, sont parsemées de tâches jaunâtres, ce qui en soi n'est nullement caractéristique et se rencontre aussi fréquemment chez les feuilles saines. Au bout de quinze jours à trois semaines, on voit se dessiner un phénomène très remarquable (Pl. VI, fig. 1). Dans le voisinage des nervures secondaires de 2e ou de 3e ordre, la couleur verte se fonce beaucoup, suivant des champs rectangulaires, que les nervures partagent par le milieu. Dans le reste de la feuille, le verdissement procède avec un peu plus de lenteur que dans les circonstances normales; rarement la teinte verte disparaît là jusqu'au complet albinisme. Dans tous les cas il apparaît des taches vert foncé sur fond vert pâle. La limite entre les deux teintes est tantôt très nette, tantôt peu accusée, les teintes passant graduellement l'une à l'autre. Comme les portions foncées croissent plus vite que les portions pâles, les premières ne tardent pas à faire une saillie plus ou moins prononcée sur la surface

[1]) Je dois provisoirement passer sous silence les faits anatomiques, attendu qu'ils ne me sont pas encore fort clairs.

foliaire. Dans les cas aigus la face supérieure des feuilles présente donc des espèces de cloches fortement bombées. Plus tard (Pl. VI, fig. 2) on voit le long du bord, ou même au centre des taches foncées, débuter une nécrobiose des cellules, d'où résulte bientôt la production des petites taches brun clair, mortes et sèches, que craignent tant les cultivateurs de tabac, parce que la feuille devient par là impropre à servir de couverture pour les cigares. Bien que la plupart des endroits morts prennent naissance de la manière ci-dessus décrite à côté des champs vert foncé ou dans ceux-ci, l'origine d'un grand nombre d'autres taches demeure incertaine; il semble clair qu'elles peuvent se développer aussi aux dépens des taches jaunes. Dans les champs de tabac, les phénomènes ne sont pas le plus souvent aussi prononcés que dans l'infection artificielle; les ampoules formées par les parties vert sombre notamment font entièrement défaut. En revanche, la mort et le dessèchement des taches ne se produisirent pas chez beaucoup des plantes cultivées dans ma serre.

Quand on injecte du suc exprimé frais, ou qu'on inocule des fragments de tissu malade, les symptômes peuvent offrir un degré d'intensité encore plus élevé, que je n'ai pas encore pu observer dans les circonstances naturelles [1]). C'est un développement anormal des feuilles nouvelles (Pl. V *b, c, d,* Pl. VI, figs. 4 et 5). Ce phénomène est incontestablement en rapport avec la quantité de substance ayant servi à l'infection. On peut ainsi provoquer bien plus facilement des feuilles monstrueuses avec le suc exprimé frais qu'avec le suc filtré sur bougie, attendu qu'il faut injecter une plus grande quantité de celui-ci pour produire le même effet, circonstance à coup sûr remarquable pour un virus qui se multiplie par croissance.

Ce qui frappe tout d'abord dans les feuilles monstrueuses, c'est l'arrêt de l'accroissement dans le sens de la nervure médiane et des principales nervures latérales. Cela donne lieu à des limbes ovales ou circulaires. Plus tard, on observe les taches vert intense, qui se bombent en forme d'ampoule, et contrastent singulièrement avec les autres parties du limbe; ces dernières restent plus pâles et ont même, surtout le long des nervures, une tendance à l'albinisme. Une fois je vis se former, ou lieu

---

[1]) Probablement parce que des plantes fortement attaquées sont remarquées de bonne heure et arrachées. Aux Indes Néerlandaises ce sont surtout ces feuilles déformées que l'on craint dans les cultures.

de la monstruosité ci-dessus décrite, une petite ascidie bien développée. De pareilles feuilles complètement méconnaissables restent toujours beaucoup plus petites que les feuilles malades qui se forment plus tard; elles sont d'ailleurs toujours absolument saines et fraîches, ce qui explique que les symptômes de la maladie ne deviennent jamais fatals à la plante. Même des individus fortement attaqués forment des tiges de hauteur et d'épaisseur normales, et finalement, vers la fin de la période de végétation, souvent des feuilles complètement saines; ils fleurissent et fructifient normalement, et, autant qu'on est renseigné à cet égard, les graines en sont toujours normales. Réussira-t-on à infecter artificiellement des fleurs et des graines? C'est ce que je ne sais pas encore, attendu que j'ai commencé trop tard les expériences à ce sujet.

Chez les plantes cultivées en pleine terre, les phénomènes diffèrent tellement en intensité, que l'on songe involontairement à l'existence de prédispositions individuelles. Si cette impression ne trompe pas, et si réellement il s'agit d'autre chose que d'une différence dans les quantités initiales du virus, ce sera probablement chose facile d'engendrer une race douée d'immunité, l'infection artificielle devant naturellement servir de critérium. La facilité de pareilles expériences d'infection permet d'attendre un succès.

9. *Albinisme ou panachure résultant accidentellement d'une infection artificielle.*

Beaucoup de mes individus d'expérience ont montré sur leurs feuilles des taches où la chlorophylle manquait complètement. Dans certains cas isolés, ces taches étaient répandues par centaines sur le limbe, et distribuées d'un manière si élégante, qu'il en résultait des plantes à feuilles panachées réellement décoratives (Pl. VI, fig. 3). Jusqu'ici cependant les conditions des phénomènes m'échappent; je ne sais s'il sera possible d'aborder expérimentalement la question avec un résultat quelque peu constant. Je citerai ici un ou deux cas où il semble que l'on puisse entrevoir une relation de cause à effet.

Albinisme à la suite d'une inoculation mixte: une bactérie et le virus. Le suc exprimé des feuilles malades, après avoir séjourné vingt-quatre heures à la température ordinaire, servit à ensemencer, pour isoler les bactéries qui s'y étaient développées, un milieu de culture de la composition suivante: décoction de 20 gr. de feuilles de trèfle dans 100 gr.

d'eau, additionnée de 2 gr. de sucre de canne, de 10 % de gélatine, filtrée et bouillie.

Il s'y développa surtout deux espèces de bactéries dont l'une, faiblement ou non liquéfiante, non douée de pouvoir de fermentation, à laquelle j'ai donné le nom de *B. anglomerans* [1]), est extrêmement commune à la surface des plantes. Elle se rencontrait par millions dans chaque centimètre cubes de suc. Lors du premier ensemencement j'avais simplement versé le suc exprimé sur la plaque de gélatine, de telle sorte que chaque colonie bactérienne, à ce qu'on peut admettre, était infectée du virus. Je transportai alors, sans isolation ultérieure, ces colonies sur le milieu dont la composition est donnée ci-dessus, renfermé dans des éprouvettes. Une trace de virus pouvait donc avoir été transportée en même temps, mais en quantité extrêmement faible si dans les colonies bactériennes mêmes le virus ne se multipliait pas. Comme la bactérie se développe rapidement il se forma en peu de temps une grande quantité de substance, que je suspendis dans l'eau de la canalisation, et au moyen de laquelle j'infectai le 30 septembre un plant de tabac, injectant une forte quantité de matière. Je croyais au début que le plant resterait complètement sain; cependant le 15 octobre j'observai les premiers symptômes, qui toutefois ne se développèrent pas davantage; il en résulta une plante panachée magnifique.

La deuxième forme bactérienne, traitée absolument de la même manière que la précédente, demeura complètement sans effet quand je m'en servis pour une inoculation.

Comme j'ai conservé les cultures, je pourrai répéter l'expérience. La question qui me semble le plus importante, c'est de savoir si le virus ne se trouve que comme simple impureté dans les colonies, ou bien s'il s'y est multiplié, soit entre les bactéries soit dans le corps de celles-ci. Dans ce dernier cas on pourrait se demander s'il y a eu peut-être modification des propriétés du virus.

Albinisme par inoculation d'un virus mélangé de formaline. L'observation que je vais mentionner a été complètement fortuite. Ayant nettoyé ma seringue de Pravaz avant de m'en servir, avec de la formaline, il en resta un jour une certaine quantité dans le canal de l'aiguille. Le liquide pénétra avec le virus dans la plante en expérience, ce que je reconnus immédiatement à la mort des cellules avoisi-

---

[1]) *Botan. Zeit.* 1888, p. 749.

nant la blessure. Plus tard, la plante ne montra qu'indistinctement les symptômes de l'affection; mais plusieurs feuilles se panachèrent dans la suite [1]).

Albinisme à la suite d'une infection provenant du sol. Quelques plants contaminés très tard dans la saison, en serre, par infection de la terre des pots où elles croissaient, au moyen de terre chargée de virus, méritaient plutôt d'être appelées panachées qu'atteintes de la mosaïque. Les taches vert foncé le long des nervures étaient à peine visibles, tandis que la décoloration s'était fait sentir dans le reste du parenchyme d'une manière particulièrement rapide et intense. Cependant les taches des feuilles panachées ne sont devenues blanches qu'en partie, la majorité restant jaunâtre. Chez une de ces plantes les feujlles inférieures sont restées très petites, et ont affecté la forme anormale décrite antérieurement.

Des trois cas de panachure que j'ai décrits dans ce §, les deux premiers semblent avoir ceci d'analogue, que le virus pénétra dans la plante à un état de forte dilution. Je ne crois pas cependant que la dilution soit ici un facteur essentiel, car le troisième cas semblait plutôt faire songer à l'action d'une quantité particulièrement grande de virus. Mais quoiqu'il en soit, je crois fort probable, sinon démontré, qu'il y a un rapport quelconque entre le virus de la maladie et la panachure. La vieille question si la panachure a toujours la même origine est donc de nouveau, par les observations ci-dessus rapportées, remise à l'ordre du jour.

10. *Autres maladies infectieuses des plantes, provoquées par un principe contagieux fluide, et non par des parasites.*

S'il est vrai que les phénomènes de la nielle ont tellement d'analogie avec certaines formes de l'albinisme ou de la panachure que les deux classes de maladies peuvent être sans hésiter rangées dans les maladies chlorophylliennes, il y a cependant, à ce que m'ont appris jusqu'ici mes observations et l'étude de la littérature, une différence essentielle dans le mode de transport du virus d'un organisme à l'autre. Il faudra donc en faire deux

---

[1]) J'ai répété cette expérience, mais n'observai que les symptômes ordinaires de la nielle, quoique tardifs. Si le virus reste longtemps en contact avec la formaline, même très diluée, il est complètement détruit.

maladies distinctes, ayant chacune leur virus particulier. En effet, la forme d'albinisme qui, d'après les auteurs, se laisse inoculer, n'est transplantée sur un autre individu que s'il y a union intime entre les tissus vivants, albinotiques et les tissus vivants verts, à la suite d'une greffe. Au contraire, la simple inoculation de la plante verte avec les tissus écrasés ou le suc exprimé des variétés albinotiques de la même espèce, reste sans aucun résultat, à ce que m'ont appris mes propres recherches souvent répétées sur *Ulmus campestris*, *Acer Negundo*, *Pelargonium zonale* et *Urtica dioica* [1]). Il semblerait donc que si le contagium de l'albinisme est en réalité capable de se déplacer, il reste en relation beaucoup plus intime avec le protoplasme de la plante que le contagium de la nielle. Il ne peut probablement pas exister en dehors de l'individu comme ce dernier, et est détruit quand les cellules végétales qui le renferment ou le transportent meurent elles-mêmes. Cependant mes observations précédentes montrent suffisamment que le dernier mot à ce sujet n'a pas encore été dit. Comme la question de la contagiosité de l'albinisme est très importante, tant pour la théorie du développement que pour celle de la variabilité, des expériences nouvelles sont fort à désirer.

Une autre maladie qu'il faut certainement ranger ici, c'est celle connue en Amérique sous le nom de „Peach Yellows" [2]). Les symptômes de cette maladie consistent surtout en une maturation hâtive des

---

[1]) L'an dernier, j'ai fait plusieurs expériences relatives à la transmission de l'albinisme du *Pelargonium zonale* sur les individus verts *par la greffe*, mais je n'ai pas eu le moindre succès. Quoique j'aie trop de confiance dans ce qu'ont rapporté les auteurs pour douter de la possibilité de cette transmission, je dois ajouter que déjà il y en a d'autres qui ont mis en doute le caractère contagieux de l'albinisme, et exprimé l'opinion que les individus verts devenus panachés après greffe d'individus panachés, le seraient devenus également bien sans cette greffe, par simple variation spontanée des bourgeons. Ils font valoir que les souches employées (*Abutilon*, *Jasminum*, *Pelargonium*) sont des plantes des jardins, dont les individus verts ont une forte tendance à l'albinisme. Pourtant de pareilles objections ne sont pas suffisamment fondées (voir p. ex. LINDEMUTH, Vegetative Bastarderzeugung durch Impfung, *Landwirthsch. Jahrb.* 1878. Heft 6, et VÖCHTING, Transplantation, pp. 13, 22, 92 et 112. Tübingen, 1892).

[2]) ERWIN F. SMITH, Peach Yellows and Peach Rosette, *U. S. Department of Agriculture*, *Farmers Bulletin* N°. 17. Washington, 1894. — Je ne connais cette courte mais intéressante notice que par le tiré à part que l'auteur a eu l'obligeance de m'envoyer. A ma grande surprise je n'en ai trouvé nulle mention chez les auteurs que j'avais à ma disposition.

fruits, l'éclosion des bourgeons dormants à des époques extraordinaires avec formation de broussins, souvent étiolés, et le jaunissement des feuilles, suivi au bout de quelques années de la mort de l'arbre entier. Des bactéries ou d'autres parasites ne sont pas à coup sûr, suivant M. SMITH, le cause de cette maladie. Néanmoins il fut facile de communiquer la maladie à des arbres sains, rien qu'en greffant dessus un bourgeon d'un arbre malade. Il se montra à cette occasion qu'il faut pour que la contagion s'opère que le bourgeon se fixe, car sans soudure des tissus vivants le virus, d'après M. SMITH, n'est pas capable d'infecter des arbres sains. M. SMITH ne manque pas de faire ressortir l'analogie qu'offre ce mode de transport avec celui de l'albinisme chez *Abutilon* et *Jasminum*.

„Peach Rosette" est d'après M. SMITH une autre maladie non-parasitaire,intimement alliée au „Peach Yellows", facilement transmissible par greffe soit par écusson soit par bouture sur racine. La maladie se révèle par ce que tous les bourgeons, tant dormants qu'actifs, donnent de petites rosettes, formées de quelques grandes et plusieurs centaines de petites feuilles. Les feuilles ont une teinte jaune, mais tombent bientôt desséchées sur le sol. Ici encore s'observe la particularité, que j'ai également mentionnée à propos de la nielle, que le virus ne se déplace que difficilement dans le sens latéral, mais facilement vers le haut. Un arbre peut en conséquence devenir malade à l'endroit où s'est développée la rosette, tandis que le côté opposé peut encore rester sain des années durant [1]).

M. SMITH pense que le caractère épidémique, aussi bien du „Yellows" que de la „Rosette" nous force à admettre l'existence d'un autre mode de contagion, outre celui par soudure des tissus. Il ne croit pas cependant que le virus puisse provenir du sol, mais il fait remarquer qu'un arbre, surtout chez la „Rosette", peut être envahi presque simultanément dans toutes ses parties, ce qui, comme nous l'avons vu ci-dessus, ne peut guère s'accorder avec une infection locale. On doit songer plutôt à une infection générale, comme dans la nielle du tabac, quand les plantes sont infectées par le sol.

Comme M. SMITH n'a pas fait d'expériences avec du suc artificielle-

---

[1]) Cette dernière observation semble exclure complètement la possibilité qu'il s'agisse chez le „Peach Rosette" d'une invasion de Phytoptus, malgré que les autres symptômes de la maladie y fassent songer.

ment injecté, il reste possible, ou même probable, que ces expériences pourraient donner un résultat positif. S'il en était réellement ainsi, le virus serait capable d'exister aussi en dehors de la plante, une infection provenant du sol ne serait pas exclue, et le „Yellows" et la „Rosette" seraient bien plus étroitement alliées à la nielle que la description ci-dessus ne tend à faire admettre.

Je crois extrêmement probable que bien d'autres maladies des plantes, dont l'origine est inconnue, mais qui ne sont pas parasitaires, devront être attribuées à un contagium fluide. Il me paraît dans l'intérêt des recherches futures dans cette direction de distinguer nettement entre les deux formes sous lesquelles, à ce que nous savons jusqu'ici, un pareil contagium peut se rencontrer. C'est d'abord celle d'un virus ayant une existence propre, bien que ne pouvant exister que temporairement hors de la plante, tel que celui de la nielle du tabac, — en second lieu comme un contagium exclusivement lié aux tissus vivants, comme dans la forme de l'albinisme qui se laisse communiquer par greffe, mais aussi seulement par cette voie.

Postscriptum.

Depuis la publication du précédent mémoire, M. Iwanowsky a montré [1]) que la priorité de l'expérience avec le liquide filtré sur porcelaine lui appartient, et non pas à moi. Je me fais un plaisir de constater l'exactitude de sa remarque. A l'époque où je préparais la publication de mon travail, je ne connaissais encore ni les recherches de M. Iwanowsky [2]) ni celles de M. Poloftzoff.

Quant à la prétendue différence entre la „mosaïque" ou „nielle" et la maladie des „taches brunes" („Mosaikkrankheit" et „Pockenkrankheit" comme M. Iwanowsky les appelle), voici quelques observations que je désire faire:

Je persiste à croire en contradiction directe avec M. Iwanowsky que les taches brunes et mortes marquent fréquemment, sinon toujours, la fin de la mosaïque ou nielle et je ne reconnais pas une „maladie des taches brunes" particulière („Pockenkrankheit"). Je puis confirmer que l'évaporation en

---

[1]) *Centralblatt für Bacteriologie*, 2e Abth. Bd. 5, p. 250, April 1899.

[2]) L'expérience en question est décrite dans les *Mélanges biologiques*, Tome 13, p. 237, 1894, et *Bulletin de l'Académie impériale des sciences de St. Pétersbourg*, T. 35, p. 67, 1894.

favorise l'apparition, de même que des taches de cette apparence peuvent prendre naissance indépendamment de la nielle. Je puis établir ceci par des expériences personnelles. En effet, dès l'époque où j'étais encore sous l'impression que des bactéries ou leurs produits de sécrétion provoquaient la nielle, je me mis déjà à injecter les plantes au moyen de toute sorte de combinaisons chimiques. L'idée que la maladie était en premier lieu une affection chlorophyllienne m'amena à expérimenter avec des substances qui fixent les sels de fer. Je m'aperçus à cette occasion que le ferrocyanure de potassium est particulièrement propre à provoquer la formation d'ilôts bruns de tissu mort, semblables à ceux que j'avais si souvent observés vers la fin de la nielle; seulement ils sont plus étendus ordinairement. Le tannin peut avoir le même effet, mais il faut une solution très concentrée, p. ex. de 5 %. La même substance provoque en outre des malformations des feuilles, ressemblant à celles de la nielle en ce qu'on observe également un arrêt du développement des nervures. On sait que les parties blanches des feuilles panachées montrent de même assez fréquemment une mort prématurée des tissus, surtout quand l'évaporation est active, et ce serait chose facile de citer encore d'autres exemples de pareils phénomènes, qui à mon avis ne caractérisent pas du tout une maladie végétale spécifique. Aussi les taches mortes ne constituent-elles certainement pas le caractère principal de la nielle et peuvent-elles complètement faire défaut. Mais c'est, comme M. Iwanowsky le signale lui-même, ce que j'ai dit déjà dans mon travail.

Mon expérience avec l'agar ne paraît pas irréprochable à M. Iwanowsky. Comme il ne dit pas pourquoi, je ferai moi-même une objection. Plusieurs microbes pénètrent assez profondément dans l'agar et peuvent ouvrir ainsi la voie au virus, qui pourrait atteindre par là les couches profondes sans diffusion proprement dite. Comme je prévoyais la possibilité d'un cas pareil, j'expérimentai de manière à exclure cette source d'erreurs, en faisant usage du suc stérilisé de plantes malades. J'obtins ce suc de deux manières: 1) filtré sur bougie, 2) aux dépens de plantes malades, cultivées en milieu stérile. De pareils individus stériles s'obtiennent aisément en les laissant se développer sous une cloche de verre. Même la surface des feuilles, sur laquelle on trouve d'ordinaire un grand nombre de bactéries du sol, reste alors complètement stérile, attendu que les jeunes feuilles sortent stériles du point végétatif, et ne sont plus infectées par la suite. L'agar, privé de germes, des couches profondes se montra pourtant propre à communiquer la conta-

gion, si bien que je dois considérer la diffusibilité du virus comme établie.

Je ferai encore remarquer que, ni l'excitation provenant de la blessure, ni des injections d'eau de canalisation, ou de suc des plantes malades, ou, enfin, de solutions de nicotine, ne provoquent la maladie.

Comme les autres observations de M. Iwanowsky ne font que confirmer et étendre les miennes propres, sans approfondir la question, il ne me semble pas nécessaire de prolonger maintenant la discussion, qui est certainement encore loin d'être terminée.

Explication des figures.

Pl. V.

Jeune plant de tabac contaminé par infection artificielle au moyen d'une grande quantité de virus. Celui-ci avait été introduit dans une blessure en *a*, traversant toute l'épaisseur de la tige. Les premières feuilles malades développées dans la suite, *b*, *c*, *d*, ont pris une forme anormale, les feuilles suivantes *e*, *f*, sont malades, mais non monstrueuses.

Pl. VI.

Fig. 1. Jeune feuille de tabac au premier stade de la maladie, infectée par une quantité modérée de virus. On voit le long des nervures les taches vert foncé. Les modifications locales de la teinte chlorophyllienne n'ont d'ailleurs pas produit de contrastes nets sur la plaque photographique.

Fig. 2. Feuille de tabac au stade principal de la maladie. Les taches mortes et brunes se comptent par centaines.

Fig. 3. Feuille d'une plante devenue panachée à la suite d'une infection mixte de virus et du *Bacillus anglomerans*.

Figs. 4 et 5. Petites feuilles monstrueuses de tabac, ayant pris naissance en suite de l'introduction de grandes quantités de virus dans la tige.

SUR LA SOLIDIFICATION DE MÉLANGES LIQUIDES DE SUBSTANCES TAUTOMÈRES

PAR

H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM.

Considérée au point de vue de la règle des phases, l'idée générale que l'on peut se faire des équilibres de phases diverses est déterminé par le nombre des constituants indépendamment variables, aux dépens desquels le système se laisse construire. Il est donc possible que le nombre d'espèces de molécules, qui dans l'une ou l'autre des phases peut être formé aux dépens de ces constituants, dépasse de beaucoup le nombre de ces derniers.

Cependant aussi longtemps que l'équilibre s'établit assez rapidement dans chaque phase homogène, les transformations qui se font entre les diverses espèces de molécules n'influent pas sur la nature de l'équilibre avec d'autres phases, attendu qu'en un moment quelconque la composition de chaque phase est complètement déterminée.

Ainsi p. ex. dans la congélation d'un corps tel que l'acide acétique. Qu'il y ait ou non, à l'état liquide, en présence à la fois des molécules doubles, simples et des ions, le point de congélation est aussi nettement marqué qu'il peut l'être pour une substance unique. En effet, en chaque instant, à mesure que quelques-unes des particules se sont agrégées sous forme solide, le rapport d'équilibre troublé se rétablit dans le liquide.

Il en est de même de l'évaporation des corps tels que *S*, *P*, *As*, $N_2 O_4$; tous ces équilibres se conforment aux lois régissant les systèmes d'un seul constituant, bien que dans la vapeur ou le liquide il y ait au moins deux espèces de molécules.

Or dans un très grand nombre de cas la scission des doubles molécules et celle des molécules simples en ions semble s'accomplir très rapidement.

Chez beaucoup de substances organiques, qui peuvent se polymériser ou se dépolymériser, il y a déjà plus de chance que la transition entre les diverses espèces moléculaires se fasse assez lentement pour que le système hétérogène liquide-solide se comporte, à condition de le traiter lentement, comme un système d'une seule substance; quand on le soumet à une action rapide, comme un système de deux substances.

Où l'existence dans la phase liquide d'une transformation aisément réversible s'est très nettement montrée, c'est chez beaucoup de substances organiques isomères, soit qu'il s'agisse d'une isomérie de structure, géométrique ou optique. Dans les deux premiers cas d'isomérie, ce n'est que dans ces dernières années que l'on a pu démontrer avec certitude que les substances liquides doivent être considérées comme des mélanges de molécules de deux espèces; cela devient complètement évident quand on réussit à isoler les deux espèces sous forme solide. Quant au troisième cas d'isomérie, la possibilité d'une décomposition est le plus souvent limitée aux hautes températures, mais on connaissait déjà depuis longtemps l'existence des deux modifications solides. Pour abréger, je nomme tautomères les substances des trois catégories. On doit à présent se demander pour chacune d'elles comment se comportent ces mélanges liquides à la solidification. Cette question a été résolue d'un coup et complètement par M. Bancroft et ses élèves [1]). Ces recherches tant théoriques qu'expérimentales ont de nouveau mis en lumière combien la doctrine des phases est un guide sûr quand il s'agit de découvrir les faits généraux des systèmes hétérogènes. Les auteurs ont en effet pu dissiper d'un seul coup l'obscurité qui couvrait les phénomènes de fusion et de solidification des substances, montrant à l'état liquide la tautomérie.

Tous les exemples traités par M. Bancroft appartiennent à la classe des corps isomères par la structure ou géométriquement isomères.

Jusqu'à présent seul le cas a été observé où la métamorphose des deux modifications, que nous désignerons par α et β, s'opère encore à

---

[1]) *Journ. Physic. Chemistry*, vol. 2, p. 143.

l'état liquide aux températures appartenant déjà au domaine où il y a solidification, où par suite des équilibres peuvent s'établir avec des phases solides.

Dans ce cas les phénomènes ne sont pas, à première vue, aussi simples, et — ce qui est plus grave — il y a généralement incertitude sur les rapports de mélange des molécules α et β dans la fusion et la solidification. D'où il résulte que la représentation graphique des équilibres ne peut être que qualitative, non quantitative.

C'est seulement quand la transformation s'opère avec une très grande lenteur au voisinage de la température de fusion que l'on peut indiquer assez exactement les rapports quantitatifs, tel qu'on la montré il y a peu de temps dans le cas de l'aldoxime benzoïque [1]).

Déjà en avril 1897, essayant de démêler les phénomènes de fusion observés par M. CLAISEN, j'étais arrivé aux mêmes conclusions que M. BANCROFT, mais sans trouver le temps de faire des expériences de contrôle. Il me semblait toutefois désirable, pour se faire une idée exacte des phénomènes en question, de soumettre, avant de procéder aux expériences, à une étude théorique la manière dont se comportent les substances tautomères chez lesquelles la décomposition entre α et β dans le mélange liquide ne s'accomplit déjà plus dans les limites de température où il y a congélation, c'est-à-dire les cas où la métamorphose ne commence qu'au-dessus de la température de fusion. Cela semble toujours le cas chez les corps optiquement isomères, mais s'observera aussi à coup sûr chez les représentants des deux premières catégories. Je me contenterai de rappeler la métamorphose des kétopentènes hexachlorés de M. KÜSTER [2]), avec leur isomérie de structure. Ici encore le domaine de la solidification est de beaucoup inférieur à la température où la modification s'accomplit encore dans le liquide. Cependant les matériaux rassemblés ne paraissent pas suffisants pour une étude approfondie.

Comme je ne me propose pas d'étudier encore sous peu un cas de cette espèce, je donnerai ci-dessous la déduction théorique des phénomènes de congélation.

Dans la fig. 1 les proportions relatives de α et β sont prises sur l'axe

---

[1]) CAMERON, *Journ. Physic. Chemistry*, vol. 2, p. 409.

[2]) *Zeitschr. f. physik. Chem.* Bd. 18, p. 161.

horizontal, la température sur l'axe vertical. Or si en vertu de l'hypothèse que nous avons faite les phénomènes d'équilibre dans le liquide ne s'observent plus dans le voisinage des températures de congélation, il pourra exister à l'état liquide toute espèce de rapports de mélange entre les molécules α et β, et leur congélation répondra à l'un des schémas connus relatifs aux systèmes de deux constituants.

Fig. 1.

Le cas le plus simple est donc celui où il ne se dépose que les deux modifications α et β, mais aucune combinaison à l'état solide.

Les deux courbes de congélation AC et BC se réaliseront donc respectivement pour le dépôt à l'état solide de α et de β, et chaque mélange liquide se solidifiera finalement au point eutectique C, où il prendra naissance un conglomérat solide de α et β.

Aux températures suffisamment supérieures aux points de fusion A et B, une proportion quelconque entre α et β ne sera pas possible à l'état liquide, mais une proportion déterminée pour chaque température. Nous représentons ces proportions par la ligne FG, qui dans la figure a été arbitrairement tracée. Comme elle se dirige de gauche à droite, on suppose que la métamorphose $\alpha \rightarrow \beta$ s'accomplit avec absorption de chaleur.

Le cas contraire aussi est possible; et à l'occasion encore le cas d'une ligne verticale, quand la chaleur de transformation est nulle, comme dans les substances optiquement isomères. Chez celles-ci la concentration finale est en même temps de 50 %, c'est-à-dire que chaque mélange atteint finalement l'état inactif, à condition que la température soit suffisamment élevée.

Les points de la gauche de FG expriment donc des rapports de

mélange qui ne sont susceptibles que d'une existence passagère; il s'y accomplit une transformation $\alpha \rightarrow \beta$, jusqu'à ce que l'équilibre appartenant à la ligne *FG* soit atteint. A la droite de *FG* s'étend le domaine de la transformation $\alpha \leftarrow \beta$.

Nous avons supposé qu'au-dessous de la température de fusion *A* il n'y a plus de transformation. On doit donc se demander comment il se fait que la ligne *GF* se termine avant que cette température ne soit atteinte. Je crois le plus probable que chez les substances tautomères nous pouvons attendre des phénomènes analogues à ceux étudiés chez d'autres équilibres, par M. Pelabon p. ex., chez les systèmes $H_2 + S$ et $H_2 + Se$, et par M. Helier chez $H_2 + O$. Ces phénomènes ont été réunis par M. Duhem sous le nom de „faux équilibres".

Il me semblerait toutefois plus exact de dire que dans des cas pareils, et quand on abaisse la température d'une manière continue, on passe du domaine de *l'équilibre réciproque* au domaine *où il n'y a pas d'équilibre* en passant par un domaine *d'équilibre non réciproque.*

A en juger par ce que nous savons des exemples ci-dessus, la courbe *FG* se séparera aux basses températures en deux courbes *FD* et *FE*, qui à une température suffisamment basse se dirigent chacune vers les axes α et β.

Pour considérer maintenant le cas où le domaine des températures de congélation est entièrement situé en dehors du domaine des transformations possibles, il faut que les points terminaux *D* et *E* soient pris au-dessus des points de fusion *A* et *B* des modifications α et β à l'état pur.

Le domaine de l'équilibre réciproque s'étend donc jusqu'à la ligne horizontale *KFL*. Au-dessous de cette ligne, les deux transformations $\alpha \rightarrow \beta$ et $\alpha \leftarrow \beta$ ne conduisent pas à un seul état final, mais à deux, entre lesquels certains rapports de mélange sont possibles, pour lesquels aucune transformation ne s'accomplit plus. Les limites des deux équilibres inégaux s'écartent de plus en plus les unes des autres, jusqu'à ce que finalement tous les rapports de mélange soient possibles sans transformation. Les courbes *DF*, *FE* et les deux axes verticaux enserrent donc le domaine, où il n'y a plus d'équilibre dans le liquide.

Considérons à présent les phénomènes de congélation, quand les substances ont été au préalable portées aux températures auxquelles elles sont susceptibles de métamorphose. Ces phénomènes seront reconnus dépendants de la température, à laquelle on a porté les modifications α

et β, de la durée de cette caléfaction, et de la nature du refroidissement. Les cas suivants se laissent considérer.

Cas I.

On chauffe jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint à une température supérieure à celle du point F. On refroidit lentement.

A. Commençons par la modification α pure. Nous la portons après fusion à la température a. La caléfaction dure assez longtemps pour que l'équilibre soit atteint. Par conséquent, la métamorphose $\alpha \rightarrow \beta$ s'opérera, jusqu'à ce que nous soyons parvenu de a en b sur la courbe FG.

Le refroidissement est lent. L'équilibre se déplace donc à mesure que la température s'abaisse, et si cela se fait assez lentement, la composition du mélange liquide α—β parcourt successivement tous les points de GF. En effet, si la composition restait invariable, on parviendrait, en descendant dans le sens vertical, dans le domaine de la métamorphose $\alpha \leftarrow \beta$, et l'on atteindrait donc au bout d'un certain temps le nouveau point de GF. Mais aussitôt que l'on est arrivé au point F, le refroidissement ultérieur conduit dans des domaines où ne s'accomplit aucune transformation, et l'on parcourt donc la verticale FH, c'est-à-dire que le mélange conserve le rapport α/β, correspondant au point F, et la solidification a donc lieu au point H. C'est à présent la modification α, qui se dépose à l'état solide. Ceci augmente la teneur en β du liquide, le point de congélation s'abaisse jusqu'en C, où les dernières portions liquides se solidifient en une masse de $\alpha + \beta$, dans le rapport exprimé par la position de ce point.

B. Commençons par la modification β et chauffons-la jusqu'à une température c, également supérieure à F. Au bout d'un temps suffisant, il s'accomplirait dans le liquide une métamorphose $\alpha \leftarrow \beta$, jusqu'à ce que le point d fût atteint. Si maintenant on refroidit assez lentement, la courbe dF est parcourue jusqu'en F, et plus tard la verticale FH. La solidification recommence en H, mais tandis que nous sommes partis de la modification β, c'est à présent la modification α qui se dépose.

La solidification complète a de nouveau lieu en C, et fournit un conglomérat $\alpha + \beta$.

Le résultat final, c'est donc que, indépendamment du point de départ soit α soit β, et quelque élevée que soit la température supérieure à F, la congélation commence en H et se prolonge de H jusqu'en C. Le premier dépôt consiste en la modification, dont la courbe est rencontrée par la ligne FH. C'était dans notre figure la modification α. Pour une autre position des courbes de fusion ou du point F ce pourrait être évidemment la modification β. Le point final de la congélation est toujours le point eutectique C; le produit final est toujours le même conglomérat de α et β.

Nous désignerons H sous le nom de *point de solidification naturel.*

Cas II.

On chauffe jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint à une température supérieure à celle du point F. On refroidit rapidement.

La seule différence avec le cas précédent consiste donc dans la rapidité du refroidissement. Partant de α ou β, on atteint donc d'abord un point de la courbe d'équilibre GF. A partir de ce point les choses changent de face. La différence se traduit le mieux quand nous supposons que le refroidissement s'opère avec une vitesse infiniment grande. Alors un mélange liquide, tel que le représente p. ex. le point d, est refroidi sans modification du rapport α/β, qui avait été atteint à une température plus élevée. Il suffit que la distance de soit parcourue avec une vitesse suffisante pour que toute transformation ultérieure soit exclue. Si l'abaissement de température est assez rapide, on arrive, partant de d, en un point f de la courbe de solidification.

La distance entre les points f et H est d'autant plus grande, que la température à laquelle on a commencé par chauffer dépasse davantage F.

Ce point f est situé à la droite du point H, dans le cas où la courbe d'équilibre FG se dirige vers la droite de bas en haut. Le point de solidification initial correspond toujours alors à une plus forte teneur en β que le point de solidification naturel H.

Dans la position du point *H* sur la courbe α, telle que nous l'avons admise, le point de solidification initial, pour un faible écartement de *H*, est situé plus bas. Pour un écartement plus fort *f* peut coïncider avec *C*; les températurss initiales et finales de la solidification sont alors les mêmes, bien que la masse solidifiée ne soit pas homogène.

Pour un écartement encore plus grand, le point initial de la solidification peut remonter, c'est-à-dire quand il est possible que la verticale menée d'un point de *GF* rencontre la courbe de solidification *BC*. La modification β est alors celle qui se dépose en premier lieu. Le point final reste maintenant encore *C*.

Comme nous avons supposé que dans le cas II aussi la caléfaction préliminaire a été prolongée suffisamment longtemps pour conduire à un équilibre, le résultat obtenu, de même que dans le cas I, est indépendant de la modification initiale, soit α soit β.

Cas III.

On chauffe jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint à une température inférieure à celle du point F.

On chauffe à une température située dans le domaine des équilibres non réciproques. Le résultat différera donc suivant que l'on commence par α ou β.

Commençons par la modification α et portons-la p. ex. à la température *g*. Au bout d'un temps assez long une portion se transforme en β, jusqu'à ce que le point *h* soit atteint. Quand on refroidit, les points de la ligne *hk* sont successivement parcourus. La solidification commence en *k* et s'accomplit jusqu'en *C*. Le point *k* est situé d'autant plus à la *gauche* de *H* que la température à laquelle l'équilibre s'est établi est plus basse. Cela fait que dans la figure le point de solidification initiale monte toujours de plus en plus; le premier dépôt est toujours α.

Commençant par la modification β, nous arriverons, en chauffant, jusque *l*, après que l'équilibre s'est établi jusque *m*, et après refroidissement en *n*. Le point se trouve à présent à *la droite* de *H*, et l'écartement est d'autant plus grand que la caléfaction initiale a eu lieu plus loin au-dessous de *F*. Le point de solidification initiale pour un faible

écartement est situé plus bas que H; c'est alors α qui se dépose; pour un écartement plus fort, ce point peut coïncider avec C ou même être situé sur CB; c'est alors β qui se dépose d'abord [1]). Le point terminal de la congélation est toujours C.

Si inversément le point H était situé sur CB, le point de solidification initiale, partant de α, pourrait être abaissé au début, avec dépôt de β.

Si l'on commence à chauffer α ou β à une température de plus en plus basse, la différence entre le point de fusion pur et le point de solidification initiale devient de plus en plus petite.

La vitesse du refroidissement n'a maintenant aucune importance, attendu que de chaque point des courbes FD et FE on pénètre immédiatement dans le domaine où il n'y a plus modification de l'équilibre.

Cas IV.

On ne chauffe pas assez longtemps pour atteindre l'équilibre; le refroidissement consécutif est rapide.

Si l'on chauffe à une température inférieure à F, on obtient qualitativement le même résultat que dans le cas III, seulement la distance entre le point de congélation initiale et le point H est augmentée, attendu que p. ex. sur les lignes gh ou lm le point s'est déplacé moins loin dans le sens de FH au moment où le refroidissement commence. On rencontrera donc les courbes de solidification à une plus grande distance de H, soit à droite soit à gauche, que cela n'aurait été le cas si la caléfaction avait duré assez longtemps pour conduire en h et en m.

Partant de β, le résultat est identique, même quand on chauffe au-dessus de F.

Partant de α au contraire, ce sont la température et la durée de la

---

[1]) Ce résultat obtenu avec β comme point de départ est donc le même que dans le cas II, cependant la possibilité que l'on observe des écartements plus grands entre H et le point de solidification initiale était dans le cas II sous la dépendance de la direction de FG; ici elle dépend de FE; cette possibilité existe donc toujours.

caléfaction qui décideront si après refroidissement on aboutit à la droite ou à la gauche de *H*, d'après que le point figuratif était, après la caléfaction, arrivé à la droite ou à la gauche de la ligne *HF*, prolongée vers le haut.

Cas V.

On chauffe avec une vitesse moyenne.

Cette vitesse fut supposée telle, dans les cas II et IV, qu'il n'y eut plus aucune modification du rapport α/β atteint à haute température. Ceci est un cas idéal, que l'on pourra toutefois, vu la lenteur des métamorphoses dans le plupart des corps organiques, réaliser peut-être encore fréquemment. Mais si la vitesse de transformation est un peu plus grande, on ne réussira pas à obtenir le rapport α/β sans modification. Cependant le résultat des phénomènes de congélation peut être aisément déduit par voie théorique. Toute métamorphose partielle rapproche un peu le point figuratif de sa position d'équilibre — que cet équilibre soit réciproque ou non. Les écartements entre les points de solidification initiaux et le point de solidification naturel resteront donc qualitativement les mêmes, comme cela a été exposé dans les cas II et IV. Sous le rapport quantitatif ils seront moindres que si l'on refroidit très rapidement.

Quelques remarques.

1. Le point *F*. Ce point joue un rôle important dans les phénomènes ici décrits. Suivant que l'on a commencé par chauffer les substances α ou β soit au-dessus soit au-dessous de cette température, le résultat diffère. Or le point *F* est la température la plus basse de l'équilibre réciproque, et l'on a admis dans la figure qu'à partir de ce point les deux courbes *FD* et *FE*, relatives aux deux équilibres inégaux, se dirigent immédiatement, la première vers la gauche, l'autre vers la droite.

Dans ce cas, c'est réellement la température du point *F* qui partage

les phénomènes en deux catégories. Mais si entre les courbes *EF* et *FG* il y a un passage graduel, comme cela doit nécessairement être le cas dans l'hypothèse de Duhem, que *FG* ne fait réellement qu'indiquer le sens dans lequel les deux courbes *DF* et *FE* prolongées se rapprochent de plus en plus les unes des autres, il faut aussi nécessairement que la courbe *EF* subisse au-dessous du point *F* une inflexion graduelle vers la droite. Cela est indiqué dans la fig. 2, et semble p. ex. réalisé dans le système $H_2 + Se$.

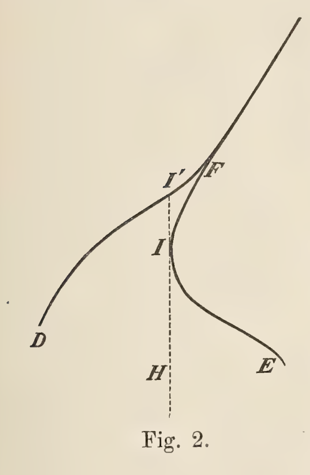


Fig. 2.

Il est facile de voir que l'on ne passe plus alors, au-dessous de *F*, dans les domaines où il n'y a plus transformation. Partant de β, le passage s'accomplit à présent en *I*, où l'on peut mener à la courbe *EF* une tangente verticale. Cette tangente détermine la position du point *H*.

Partant de α, le point I' marque le passage définitif, par le refroidissement, dans le domaine où il n'y a pas de transformation. Le point I' est l'intersection de la tangente *HI* avec la courbe *DF*.

De *F* jusque I', le refroidissement conduit passagèrement dans ce domaine, mais, si le refroidissement est lent, on peut finalement, le long de *FI*, arriver encore sur *IH*.

Au lieu du point unique *F*, il y a donc à présent deux points *I* et I', qui déterminent les températures partageant les phénomènes en deux catégories, suivant que l'on part de α ou de β.

2. Formation de combinaisons solides. Les phénomènes ci-dessus décrits s'appliquent au cas le plus simple, où seules les modifications α ou β peuvent se déposer à l'état solide.

D'après les dernières observations, il semble que même chez les substances tautomères dans le sens restreint, il soit possible qu'il y ait en outre une combinaison [1]). Cela est presque toujours le cas chez les isomères optiques. Dans ces divers cas, les phénomènes de congélation se compliqueront encore un peu parce que trois courbes de congélation au lieu des deux courbes *AC* et *BC* prennent naissance.

---

[1]) Schiff, *Berliner Bericht* 31, 205.

Ces courbes auront la forme la plus régulière chez les isomères optiques. Il est certain qu'une des deux formes, représentées dans les figs. 3 et 4, s'observera.

Imaginons ces systèmes de courbes à la place du système $AC + BC$ de la fig. 1. On déduira sans peine de la figure comment les phénomènes de congélation se compliquent par l'existence de la combinaison dont le point de fusion est 0. D'autre part, la question est beaucoup simplifiée par ce que chez ces corps la ligne FG est verticale et occupe le milieu, ce qui fait qu'après avoir chauffé suffisamment pour atteindre l'équilibre, on reviendra toujours, par refroidissement, au point α.

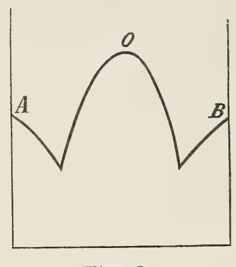


Fig. 3.

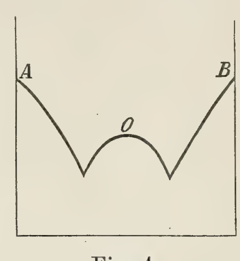


Fig. 4.

De plus les courbes DE et EF auront certainement une position tout à fait symétrique.

Il est clair que ces simplifications ne s'appliquent pas aux substances tautomères dans le sens restreint, chez lesquelles les points de fusion des deux modifications peuvent différer beaucoup, et où par suite la courbe de fusion d'une combinaison possible ne sera pas symétrique.

3. Détermination du rapport α/β à l'état liquide. La figure 1 donne les phénomènes de congélation, quand on suppose connues les courbes des équilibres réciproque et non réciproque et des courbes de solidification.

Cependant les courbes d'équilibre n'ont pu être déterminées jusqu'ici que par exception, attendu que chez la plupart des corps tautomères on n'a pas à sa disposition de méthodes appropriées, pour en déterminer les quantités dans un mélange de α et β.

Or chez les corps dont les courbes de congélation sont situées en dehors du domaine des transformations, l'étude systématique des phénomènes de solidification nous fournit un moyen très simple d'apprendre à connaître les équilibres dans le liquide, à condition que l'on ait au préalable chauffé α ou β suffisamment longtemps à des températures déterminées. En effet, si l'on a déterminé le trajet des courbes AC et

BC, on peut déduire aussitôt de la position du point de solidification initiale le rapport α/β dans le liquide. Ce rapport donne alors également l'équilibre atteint à la température jusqu'où l'on a chauffé, à condition que l'on ait refroidi brusquement après.

La caléfaction a-t-elle été assez longue, et la limite atteinte répond-elle à un équilibre réciproque ou non réciproque? C'est ce que les déterminations du point de solidification initial permettront de constater.

4. Passage au schéma de M. Bancroft. Le schéma dont j'ai fait usage servait à déduire les phénomènes qui s'observent quand la solidification a lieu tout à fait en dehors du domaine des transformations. Dans le schéma de M. Bancroft ont été considérés les phénomènes dans le cas où la solidification s'opère dans le domaine de l'équilibre *réciproque.*

Il y a encore une forme de transition entre les deux schémas, où la solidification a lieu en partie en dehors du domaine des transformations, en partie dans le domaine des transformations non réciproques.

Tandis que chez M. Bancroft la courbe *GF* va rencontrer l'une ou l'autre des courbes de solidification, ici l'une des courbes *FD* ou *FE* ou les deux iront rencontrer ces courbes de solidification. C'est ce que représente la fig. 5.

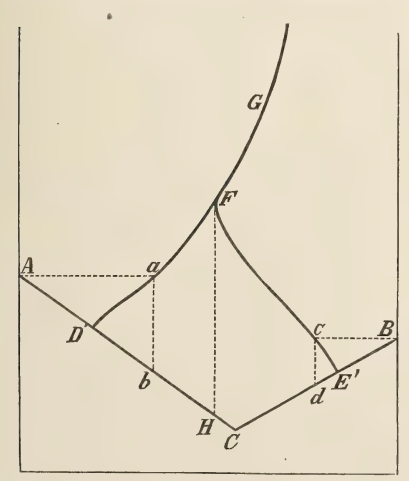


Fig. 5.

Il ne sera pas difficile de se rendre compte, de la même manière que pour la fig. 1, des phénomènes à prévoir. Il suffit de noter exactement les trajets parcourus quand on chauffe et quand on refroidit.

Je me contenterai de relever brièvement certains points. Dans le cas où l'on chauffe assez longtemps aux températures supérieures à *F,* le résultat demeure le même que dans la fig. 1.

Aux températures inférieures à *F,* on peut en dire autant en général; cependant les deux points de fusion *A* et *B* tombent encore tous deux dans le domaine de la transformation non réversible. C'est pourquoi les

modifications α et β, même quand on ne les chauffe pas davantage aprè la fusion, ne se resolidifient pas à la même température, mais respect vement aux températures des points b et d. En effet, à la température de fusion les points parcourent respectivement les trajets Aa et Bc, e lors du refroidissement, les trajets ab et cd.

Il se peut aussi — comme dans les exemples cités par M. Bancroft — que la modification a subisse déjà la fusion à la température du point D', si on l'y maintient un certain temps; il pourrait en être de même pour β au point E'. Plus tard — et ceci constitue une diffé rence avec les exemples cités — la solidification ne redevient pas com- plète à cette température, attendu qu'il n'y a pas de métamorphos réversible. Le mélange de β ou α nous oblige maintenant à refroidir jus que C avant que la congélation complète ne soit atteinte.

Les portions de courbe AD' et BE' ne pourront à présent être réali- sées que si les mélanges appropriés de α et β sont rapidement préparés et refroidis.

Résumé.

J'ai essayé dans le présent travail de déterminer par voie graphique les phénomènes de congélation dans les mélanges de substances tauto- mères, dans le cas où la congélation tombe complètement ou en partie dans les domaines de température où il n'y a plus de transformation dans le liquide.

J'ai supposé que le passage du domaine de l'équilibre réciproque à celui où il n'y a plus de décomposition se fait en traversant un domaine d'équilibre non réciproque. Quand on connaît donc la position des cour- bes d'équilibre et de solidification, on peut déterminer d'avance tous les phénomènes, quand on a chauffé plus ou moins longtemps les modifica- tions α ou β, à une température plus ou moins élevée, et qu'on refroi- dit ensuite plus ou moins rapidement.

Deux points surtout ont de l'importance; ce sont le point eutectique, où se rencontrent les courbes de solidification, et le point le plus bas de la courbe, qui représente les équilibres réciproques.

Dans cette déduction théorique j'ai considéré également comme tau- tomères les isomères optiques; seulement chez ces corps il y a d'ordi- naire trois courbes de solidification.

LA SOLUBILITÉ ET LE POINT DE FUSION COMME CRITÉRIUMS POUR LA DISTINCTION DES COMBINAISONS RACÉMIQUES, CRISTAUX MIXTES PSEUDO-RACÉMIQUES ET CONGLOMÉRATS INACTIFS

PAR

H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM.

On a dans ces dernières années, et de divers côtés, cherché des critériums pour distinguer entre les corps racémiques et les mélanges inactifs. Cette distinction est devenue encore plus difficile depuis que les travaux de MM. Kipping et Pope [1]) ont montré l'existence d'une troisième catégorie de combinaisons, savoir les cristaux mixtes pseudoracémiques.

Pour prévenir toute confusion, je désignerai dorénavant par *conglomérat* tout mélange de corps dextro- et lévogyres, dans lequel ces corps coëxistent à l'état séparé.

Les auteurs nommés ci-dessus, ainsi que MM. Wallach et Walden, ont montré que des déterminations cristallographiques exactes sont très propres à faire reconnaître celui des trois types en présence. Malheureusement, une telle détermination est souvent impossible, et des transformations entre les trois types peuvent rendre la décision très difficile.

La détermination de la densité rencontre souvent aussi des incertitudes.

C'est pourquoi il me semble indiqué de tenir un compte plus rigou-

---

[1]) *Journ. Chem. Soc.* vol. 71. 989.

reux qu'on ne l'a fait jusqu'ici des phénomènes de solubilité et de fusion, et de l'usage qu'on peut en faire comme critérium.

I. La solubilité.

L'emploi des déterminations de la solubilité était jusqu'il y a peu de temps très incertain. M. Küster [1]) a tâché, d'après les lois des modifications de la solubilité, d'élucider mathématiquement la question; mais toutes nos conclusions sont en défaut, du moment que nous n'opérons pas avec des substances de solubilité relativement faible.

Ce qui nous renseigne mieux, c'est l'application de la règle des phases. Le résultat des expériences de M. Kenrick [2]) sur le bimalate d'ammonium s'explique à ce point de vue. L'auteur montra qu'aux températures où la combinaison racémique est possible, la solubilité est altérée par l'addition de l'un des constituants actifs (évidemment l'un comme l'autre). Au contraire, aux températures où la combinaison en question n'existe plus, l'addition en excès de l'un ou l'autre des corps actifs ne modifie pas la composition de la solution saturée. Ce résultat peut être déduit le plus exactement de la manière suivante:

Tous les systèmes en question peuvent être considérés comme des systèmes de trois constituants: eau, corps dextrogyre et corps lévogyre. La composition d'une solution saturée n'est dans de pareils cas invariable à une température déterminée que s'il y a un dépôt de deux phases solides. La combinaison racémique n'est naturellement qu'une seule phase solide; aussi la solution de ce corps est-elle modifiée par l'addition du corps dextro-ou lévogyre, jusqu'à ce que celui-ci soit également en excès.

Si au contraire la combinaison s'est séparée à haute ou basse température en un conglomérat de corps *D* et *L*, il y a déjà deux dépôts solides, et la teneur de la solution est indépendante de leur quantité relative.

Ici se rattache comme cas particulier le fait que, par suite de l'équivalence complète des deux corps, l'un et l'autre entrent en solution en

1) *Berl. Bericht.* Bd. 31, p. 1847.
2) *Ibid.*, Bd. 30, p. 1749.

quantité équivalente, et que la solution concentrée doit donc toujours être inactive. M. VAN 'T HOFF a récemment attiré l'attention sur cette circonstance [1]).

Les phénomènes deviendraient le plus évidents si l'on étudiait dans un cas spécial l'isotherme de solubilité tout entière à une température en deçà et une autre au delà de la température de transformation de la combinaison racémique. Cela n'a pas été fait jusqu'ici.

Le résultat pourrait être représenté schématiquement par la fig. 1 ci-contre.

a c b est l'isotherme de solubilité pour une température t', supérieure à la température de transformation: *defgh* pour une température t inférieure à celle-ci. La première consiste en les deux courbes *ac* et *bc*, qui représentent les solutions en équilibre avec le corps dextrogyre ou le corps lévogyre (*D* ou *L*) à l'état solide; *C* est la solution saturée à la fois en *D* et en *L*. Ce point, comme je l'ai dit, doit être situé sur la droite *OAB*, bissectrice de l'angle des axes.

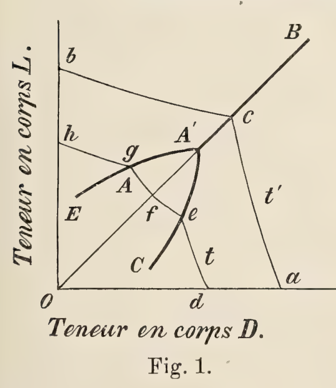


Fig. 1.

Les courbes *ac* et *bc* seront complètement symétriques. Leur direction cependant n'est pas déterminée d'avance, attendu qu'elle doit dépendre du degré d'ionisation des corps en présence, et de leur association dans la solution, surtout sous forme de molécules racémiques.

A $t°$ *de* et *hg* représentent de nouveau les courbes de solubilité pour les corps *D* et *L*. Mais ces courbes ne se rencontrent pas; elles vont l'une et l'autre toucher la courbe de la combinaison racémique *efg*. La solubilité de la combinaison racémique pure est *f*; par l'addition de *D* ou de *L* elle peut, de *f*, devenir soit *e* soit *g*. Le point *e* représente donc la solution saturée en *R* et en *D*, le point *g* la solution saturée en *R* et en *L*. Le point d'intersection des courbes prolongées *de* et *hg* coïnciderait avec un point de *OAB*, situé plus haut que *f*. Ce point exprimerait que si une solution saturée, renfermant à la fois *D* et *L*,

[1]) *Berl. Berichte.* Bd. 31, p. 533.

était possible au-dessous de la température de transformation, cette solution aurait une teneur plus forte en D et en L que la solution f saturée en R.

A mesure que la température se rapproche du point de transformation, les points e et g se rapprochent également l'un de l'autre et de la droite OAB. A la température de transformation même, la solution A peut coexister également bien avec R, D et L. La ligne EA exprime donc la série des solutions qui, à température croissante, sont saturées en $R + L$; la ligne CA la série saturée en $R + D$, la ligne AB la série saturée en $L + D$. M. KENRICK (l. c.) a déjà donné de ces lignes une représentation dans l'espace, avec la température comme troisième axe.

Tout cela est complètement analogue à ce que présentent les mélanges de deux sels capables de former des sels doubles, et dont les phénomènes de solubilité ont été développés jadis par M. SCHREINEMAKERS et par moi, nous basant sur la règle de GIBBS [1]).

La seule différence, c'est que chez les sels optiquement isomères la figure entière est symétrique. Ceci fait qu'à la température de transformation la solution saturée ne renferme pas d'excès de D ou de L. Une solution pure du racémate reste donc susceptible d'existence jusqu'à cette température [2]).

Nous pouvons donc constater que la détermination des courbes de solubilité permet de conclure avec certitude si à une température déter-

---

[1]) Voir p. ex. *Zeitschr. f. physik. Chem.* Bd. 2, p. 521; Bd. 9, p. 57; Bd. 10, p. 159.

[2]) Chez tous les autres sels doubles pareille chose n'arrive jamais. Quand ils se dédoublent en leurs constituants, ce dédoublement est toujours précédé d'un intervalle de température, dans lequel la solution du sel double n'existe déjà plus à l'état pur, attendu que la figure n'est pas symétrique.

Cela arrive même dans les cas de décomposition de racémates précédemment étudiés, p. ex. les sels doubles de Na et NH_4 (VAN 'T HOFF), en tant qu'on considère leur décomposition en racémates simples, car il va de soi que ceux-ci ne sont pas équivalents à l'égard de la solution. Or les recherches ultérieures ont toujours été conduites dans ce sens, que le rapport $Na : NH_4$ pouvait changer dans la solution, mais non celui de $D : L$. Si donc dans ces expériences il y avait encore formation d'un racémate double aux dépens de tartrate double D et L, cette décomposition ne pouvait avoir lieu en présence d'une solution pure du racémate double que si aucun des racémates simples ne pouvait encore se déposer, ou si ce dépôt ne s'opérait pas par hasard — ce qui était en effet le cas.

minée nous avons une combinaison racémique ou un conglomérat de *D* et *L*.

Phénomènes dans une solution qui s'évapore.

Nous pouvons aussi faire un usage indirect des courbes de solubilité pour caractériser le cas actuel; nous pouvons notamment faire évaporer peu à peu une solution, renfermant un excès de *D* ou de *L*. Considérons d'abord le cas où il n'y a pas de combinaison racémique, et où l'isotherme a par conséquent la forme *bca*. On peut alors déduire facilement de la fig. 1 que, partant d'une solution renfermant un excès de *L*, ce corps se séparera d'abord à l'état solide, ce qui modifie constamment la composition de la solution; on parcourt successivent les points de *bc* jusqu'en *c*.

Ainsi donc, la solution finit par devenir inactive; puis, après que l'excès de *L* a cristallisé, cristallise un mélange de $D + L$ en proportions moléculaires égales — abstraction faite de légers retards.

Inversément, la solution renfermant un excès de *D* déposera d'abord cette substance, et arrivera ainsi successivement, le long de *ac*, jusqu'en *c*.

Si le sens des deux courbes *ac* et *bc* est tel que nous l'avons indiqué, cela se laisse déduire graphiquement de la figure de la manière la plus simple par la voie indiquée par M. Schreinemakers [1]).

Récemment cette méthode a été appliquée pour la première fois par MM. Kipping et Pope [2]). Ils laissèrent à température ordinaire s'évaporer une solution, renfermant les tartrates doubles de *Na* et NH_4, dextrogyres et lévogyres, avec un excès en tartrate dextrogyre. A cette température il n'y a pas de combinaison racémique.

Ils récupérèrent — conformément à la théorie — peu à peu, et à peu près quantitativement, tout le tartrate double *D* ajouté en excès. Parfois les eaux mères qui en résultaient étaient inactives, et laissaient à l'évaporation ultérieure un conglomérat inactif de tartrate double dextrogyre et lévogyre; cependant parfois aussi il se déposa successivement *D* et *L*, ce qui rendit de nouveau la solution active. Le premier cas est également conforme à la théorie, le second s'explique par ce que

---

[1]) *Zeitschr. f. physik. Chem.* Bd. 11, p. 81—85.

[2]) *Journ. Chem. Soc.* janvier 1899, p. 36.

les courbes *ac* ou *bc* sont parcourues de temps en temps jusqu'un peu au delà de *c*; cela provient de ce que la substance de signe opposé ne commence pas à se déposer au moment précis, c'est-à-dire qu'elle existait à l'état de sursaturation.

M. Marckwald [1]) a également trouvé que l'on peut par évaporation débarrasser une solution de tartrate double de Na et NH_4 ($D + L$) de l'excès en tartrate dextrogyre. La solution devient finalement inactive ou faiblement négative. En général, le résultat semble donc conforme aux conclusions que l'on peut tirer du trajet des courbes des solutions.

Qu'arrive-t-il quand l'évaporation de la solution a lieu à une température où le racémate est stable en présence d'une solution?

Alors l'isotherme de solubilité se compose de trois courbes, telles que *de*, *eg*, *gh*. Or il est facile de reconnaître, suivant de nouveau la méthode Schreinemakers, que dans ce cas, partant d'une solution de corps racémiques avec grand excès du corps *L*, l'évaporation amènera peu à peu cet excès à se déposer, jusqu'à ce que la solution se soit déplacée le long de la courbe *hg* jusqu'au point *g*. Mais à partir de cet instant la composition ne peut plus se modifier; la solution doit complètement cristalliser en un conglomérat de $R + L$.

De même, avec un excès de *D*, la solution limite atteinte serait celle correspondant au point *e*, qui se solidifie plus tard en un conglomérat de $R + D$.

Dans le premier cas, la solution limite atteinte par évaporation est lévogyre; dans le second cas elle est dextrogyre. D'après ce résultat, il y aurait donc moyen de démontrer par l'expérience d'évaporation l'existence de la combinaison racémique.

C'est ce que MM. Kipping et Pope ont essayé sur le racémate de *K* et *Na*, qui d'après les recherches de M. van 't Hoff est stable à température ordinaire. Les auteurs récupérèrent en effet presque quantitativement l'excès en tartrate double dextrogyre, mais la solution ne devint pas dextrogyre, et les cristaux ne représentaient pas un conglomérat de $R + D$. Les derniers cristaux étaient inactifs; les dernières eaux mères également, après avoir été passagèrement lévogyres, et avoir déposé quelques rares cristaux lévogyres.

Les auteurs concluent de ceci que l'expérience d'évaporation ne

[1]) *Berl. Berichte*. Bd. 29, p. 43.

pourrait décider pour ou contre l'existence d'une combinaison racémique. Ils croient même que cette dernière peut se décomposer au cours de l'expérience, bien qu'elle soit plus stable que le conglomérat de *D* et *L*.

Je ne puis nullement me rallier à ces conclusions; je crois au contraire que les auteurs, comme ils laissaient l'évaporation s'opérer spontanément, n'ont pas obtenu du tout de racémate, mais le tartrate double $D + L$ [1]). Cela faisait que la solution pouvait bien devenir inactive, et, par sursaturation en *L*, lévogyre à l'occasion.

Mais, s'il y a une combinaison lévogyre, autre chose est encore possible. Quand l'excès de *D* ou de *L* ajouté n'est pas trop grand, la solution, qui commence à déposer des cristaux, peut être située sur *fg* ou *fe*, au lieu de *gh* ou *ed*. Ceci ferait que, par l'évaporation, la solution se déplace vers *g* ou *e*, avec dépôt de la combinaison racémique. Les eaux mères *accentuent* donc leur activité rotatoire, jusqu'à ce qu'elles aient atteint la composition des solutions limites. L'évaporation continuant, *L* ou *D* apparaîtrait comme *deuxième* cristallisation.

Ce cas aussi est éclairci aisément par l'étude graphique, si l'on se contente d'examiner quelle courbe est coupée par la ligne menée du point *O* qui exprime les rapports de mélange de la combinaison racémique et du constituant actif, passés simultanément en solution.

Un cas pareil a été observé par MM. Kipping et Pope chez le racémate *KH*. Ils attribuent la différence observée entre ce racémate et le racémate *KNa* à la faible solubilité du premier. Mais ce n'est pas là que réside l'explication réelle. Un racémate quelconque peut, suivant la valeur de l'excès en substance active, présenter les deux cas. Or il se peut — et je crois même probable — que chez les corps racémiques très peu solubles la courbe de solution *gfe* l'emportera beaucoup en extension sur les courbes *hg* et *ed*. Alors, pour un excès du corps actif, tel que chez les combinaisons racémiques plus solubles une des courbes latérales est rencontrée, ici ce sera la courbe médiane.

Je tiens donc l'expérience d'évaporation très incertaine, à moins qu'après chaque évaporation partielle on ne laisse tomber dans la solution un cristal de *L*, *D* et de substance inactive, pour exclure toute sursaturation. La détermination des courbes de solubilité est par suite la

[1]) Voir un cas analogue chez van 't Hoff, *Zeitschr. f. physik. Chem.* Bd. 17 p. 507, et chez Ladenburg, *Berl. Berichte*, Bd. 32, p. 52.

méthode qui mérite le plus de confiance, et si le résultat n'est pas équivoque il suffit déjà de déterminer la composition de celle des trois solutions, saturées en substance inactive, et en substance active avec corps dextrogyre ou lévogyre.

Si la substance inactive est un conglomérat de corps *D* et *L*, les trois solutions seront identiques et inactives; si elle est un corps racémique, la première solution sera inactive, la deuxième dextrogyre, la troisième lévogyre (points *f*, *e*, *g*).

La deuxième question, notamment de savoir si un corps racémique ou bien un conglomérat inactif représentent l'état stable à la température choisie, est résolue par la détermination des courbes des solutions, car c'est l'état stable qui a la plus faible solubilité. Seulement il faut remarquer que l'on ne compare pas la solution du corps racémique avec celle du corps *D* ou *L*, mais avec la solution saturée à la fois en ces deux corps. On compare donc le point *f* au point d'intersection *f'* de *de* et *hg*.

MM. VAN 'T HOFF [1]) et KÜSTER [2]) ont récemment appelé l'attention là-dessus; mais cette circonstance suit nécessairement de la connexion

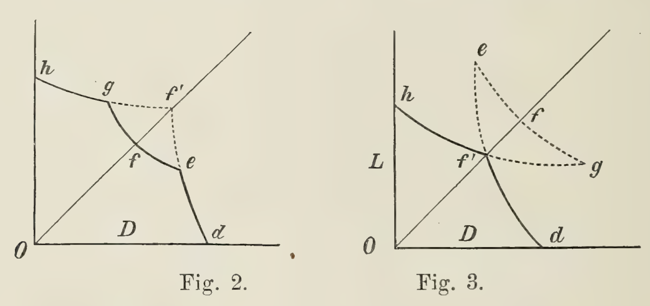


Fig. 2. Fig. 3.

des courbes des solutions. Si le corps racémique est stable, les choses seraient représentées par la fig. 2, si au contraire le conglomérat inactif est stable, par la fig. 3. Toutes les solutions instables sont figurées en pointillé.

Relations avec la solubilité du corps actif.

La position des points *h* et *d* des solutions de l'un et l'autre corps

1) *Berl. Ber.*, Bd. 31, p. 534.
2) *Ibid.* Bd. 31, p. 1849.

actif ne peut rien nous apprendre sur la position de f' ni sur celle de f. En effet le trajet des courbes partant de h et d dépend de tant de facteurs — parmi lesquels l'ionisation et l'influence des molécules non ionisées, à l'occasion aussi la formation de molécules racémiques dans la solution — que de la position des points h et d on ne peut rien déduire *d'avance* relativement à la position de f'. Même l'opinion exprimée par MM. WALDEN, VAN 'T HOFF et KÜSTER, que le conglomérat de D et L pourrait avoir au maximum la solubilité double de celle des sels isolés, n'est pas fondée; quand il s'est formé suffisamment de molécules racémiques dans la solution la solubilité peut être encore plus grande.

La position du point f, qui exprime la solubilité du corps racémique, est sans doute aussi sous la dépendance des équilibres possibles entre les molécules racémiques et actives et les ions en solution. Cependant il y a encore ici un facteur indépendant, que j'appellerai la solubilité spécifique, notamment la quantité de molécules racémiques non décomposées en solution, qui peut être en équilibre avec le racémate solide. On n'a pas découvert jusqu'ici de relation simple entre ce facteur et la solubilité spécifique des sels actifs; il est probable qu'elle n'existe pas.

Il n'y a pas davantage de relation générale entre le point de fusion et la solubilité. Pour ce qui concerne les constituants actifs comme pour leur conglomérat ou pour la combinaison racémique, la solubilité de chaque corps dépendra de son point de fusion, attendu que le point de fusion est le point terminal de la courbe de solubilité [1]). Mais c'est seulement pour les températures voisines de ce point que l'on peut déduire de là, que le corps ou le système à point de fusion bas a la solubilité la plus forte. En effet, aux basses températures la différence peut devenir plus faible et même se renverser. Ce qui vient d'ailleurs compliquer la chose, c'est que la plupart des corps racémiques et actifs étudiés jusqu'à présent se combinent en quantités diverses avec le dissolvant.

Combinaisons partiellement racémiques.

On connaît la méthode de décomposition des solutions racémiques par combinaison à une deuxième substance, elle même active. La possibilité

[1]) Quand les phénomènes ne sont pas troublés par une miscibilité limitée.

de la décomposition est donnée par la solubilité inégale de la combinaison du corps actif avec les deux antipodes de la combinaison racémique. Tandis que jusqu'il y a peu de temps l'opinion dominante était que dans les cas de cette nature ce sont toujours les combinaisons les moins solubles qui se déposent, M. Ladenburg a trouvé que parfois aussi la substance active peut se combiner à la substance racémique en une combinaison partiellement racémique, qui ne se décompose qu'à une température déterminée — tout comme les combinaisons tout à fait racémiques [1]).

L'auteur a reconnu ainsi que le tartrate des trychnine inactif est stable au-dessous de 30°, mais se décompose à cette température en tartrate *D* et *L*. Or comme les sels *D* et *L* ne sont plus équivalents au point de vue de la solubilité, cet exemple et tous les autres analogues doivent montrer le même type de décomposition des sels doubles ordinaires; dans ce cas la fig. 1 perd sa symétrie. C'est ce que l'expérience a confirmé, en ce sens que la courbe *AB*, relative à la solubilité du sel *D* + *L*, construite comme dans la fig. 1, ne coïncide plus avec la bissectrice de l'angle des axes, mais se trouve située à droite de celle-ci. Cela concorde avec la plus grande solubilité du sel *D*.

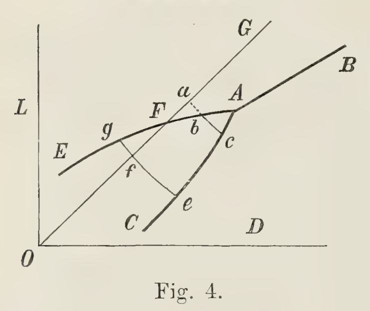


Fig. 4.

Mais il faut aussi que la symétrie des courbes *EA* et *CA* (solutions renfermant *R* + *L* et *R* + *D*) soit supprimée. Les points exprimant ces solutions seront également déplacés vers la droite, de sorte que la position en peut être représentée environ par la fig. 4.

La portion *AF* peut être plus grande ou plus petite, il se peut même que la courbe *AE* tout entière soit située à la droite de *OC*; cela revient à dire que l'intervalle de température s'accroît, dans lequel ne peuvent exister de solutions pures du racémate, mais où ces solutions se décomposent partiellement avec dépôt du sel *L*, avant qu'en *A* la décomposition ne s'achève.

Il est regrettable que M. Ladenburg n'ait à aucune température déterminé des points de ces deux courbes. Il est vrai qu'il a à diverses

[1]) *Berl. Berichte*, Bd. 32, p. 50.

températures inférieures au point *A* (30°) déterminé la solubilité du racémate seul; et ces déterminations ont réussi sans qu'il y eût décomposition; mais toutes ces solutions ou un grand nombre d'entre elles ont pu être sursaturées en sel *L*, d'autant plus que pareille possibilité ressort encore de ses expériences même pour les températures supérieures à 30°.

Quelle que soit l'étendue du domaine de la décomposition partielle au-dessous de la température de transformation, je dois faire remarquer que chez les combinaisons partiellement racémiques la disparition de la symétrie fait en général que le point *A* n'exprime plus une solution, renfermant une quantité égale de sel *L* et *D*. Il faut insister là-dessus, parce que l'expérience n'a montré qu'un si léger excès en sel *D* au point *A*, très capable de provenir d'erreurs d'analyse. M. LADENBURG en conclut [1]) tout à fait à tort que la solution devait renfermer à la température de transformation une égale quantité des deux sels. J'accorderai que cela pourrait par hasard être presque exactement le cas, si le point de transformation correspondait précisément à la température où la courbe *BA* rencontre la ligne *OG*; mais ce cas ne sera jamais qu'une haute exception, et jamais une nécessité.

La distinction entre une combinaison partiellement racémique et un conglomérat $D + L$, par la voie des déterminations de solubilité, s'établira d'après la fig. 4 comme suit:

On fera trois déterminations, l'une sur la combinaison formée de substance inactive, et deux sur des mélanges ayant respectivement un excès en la combinaison formée d'un des deux antipodes.

Si l'on avait affaire à un conglomérat des combinaisons formées des deux antipodes, les trois solutions seraient identiques, bien que renfermant d'habitude un excès d'une des combinaisons.

Si l'on avait affaire à une combinaison partiellement racémique, on obtiendrait, dans le cas où la température d'expérience est située en dehors de l'intervalle de transformation, trois solutions différentes (p. ex. *f*, *e*, *g*); dans le cas où la température tombe dans l'intervalle de transformation, on obtiendrait soit deux solutions seulement (telles que *b* et *c*), l'une et l'autre avec un excès en la combinaison avec le même antipode (ici *D*); ou bien, si l'on obtenait une troisième solution (*a*),

---

[1]) *loc. cit.*, p. 52.

celle-ci serait sursaturée en la deuxième combinaison, et se retransformerait après dépôt en l'une des deux autres (*b*).

Les lois de la solubilité nous renseignent donc suffisamment et sûrement quand il s'agit de caractériser les combinaisons partiellement racémiques.

Cristaux mixtes pseudoracémiques.

La solubilité chez les cristaux mixtes pseudo-racémiques tombe sous l'application des règles, valables en général pour les cristaux mixtes. Ces lois ont été jadis établies par moi-même [1]), et complètement confirmées par nombre d'autres recherches [2]).

La différence entre les cristaux mixtes et un conglomérat solide de deux substances consiste en ce qu'un cristal mixte ne peut être considéré que comme une phase solide unique, tout comme une combinaison. Il se distingue toutefois de cette dernière en ce que le mélange des constituants peut se faire en toute proportion. Tous ces cristaux mixtes, aussi longtemps qu'ils forment une série continue, doivent être considérés comme une phase unique, qui toutefois, de même qu'une solution, offre une composition variable. C'est pourquoi une série continue de cristaux mixtes fournit aussi une courbe continue de solubilité.

Il en sera à peu près de même pour les cristaux mixtes formés d'antipodes optiques; il est même probable, pour des substances aussi voisines, qu'il y aura bien plus souvent une série continue de cristaux mixtes entre le *D* et le *L* purs, que chez d'autres substances, où l'on remarque si souvent une lacune dans la série. Si cette dernière ne se montre pas, les cristaux pseudo-racémiques ne formeront à une température déterminée qu'une courbe de solution continue, telle p. ex. que *acb* fig. 5. Cette courbe alors se distinguera de nouveau par une symétrie parfaite. Pareille courbe n'a pas encore été étudiée chez les cristaux mixtes pseudo-racémiques. La question de savoir ce qui arrive lors de l'évaporation d'une solution déterminée n'est pas encore complètement tranchée non plus. Des recherches isolées, de MM. Kipping et Pope [3]) semblent montrer qu'un excès de *D* ou *L*, s'il existe, se sépare d'abord

[1]) *Zeitschr. f. physik. Chem.* Bd. 8, p. 504.

[2]) Surtout par MM. Fock et Muthmann.

[3]) *Journ. Chem. Soc.* vol. 75, p. 42.

sous forme de cristaux mixtes, ce qui rend la solution inactive; finalement il se dépose des cristaux mixtes inactifs. Une telle modification continue des cristaux mixtes qui se séparent successivement doit d'après ma théorie toujours avoir lieu, quand la solubilité totale (somme de molécules *D* et *L* par conséquent) atteint un maximum en un point déterminé de la courbe [1]). Dans le cas particulier actuel ce maximum sera très probablement situé sur *OB*, et doit donc toujours exister, quand le point *c*, comme dans la figure, est situé au-dessus de la droite *ab*. Une étude plus détaillée est fort à souhaiter.

Pour ce qui concerne la possibilité d'une température de transformation chez les cristaux mixtes, je dirai à propos des points de fusion qu'il ne peut s'agir que d'une transformation en combinaison racémique, que ce soit par abaissement ou par élévation de température.

Le premier cas est présenté par la fig. 5, dans laquelle *A* exprime le point de transformation, où la combinaison se métamorphosera en cristaux mixtes de même composition que les cristaux inactifs. La figure offre beaucoup d'analogie avec la fig. 1, mais s'en distingue par ce que les lignes *EA* et *AC* forment ici une courbe unique continue. En effet, les points de ces courbes ne représentent pas les solutions saturées en *R* + *D* ou *R* + *L*, mais en *R* et deux espèces de cristaux mixtes (principalement avec *D* ou *L*), dont la composition, à mesure que la température s'élève, devient de plus en plus analogue, jusqu'à ce qu'elle coïncide en *A*.

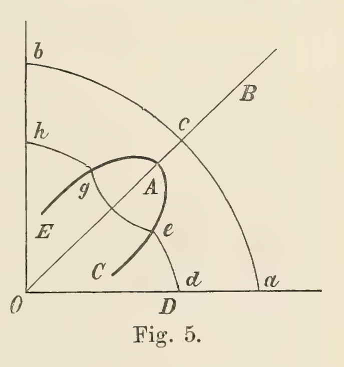


Fig. 5.

La série continue des mélanges est donc interrompue aux températures inférieures à *A* par l'apparition de la combinaison racémique, dont la courbe *eg* s'introduit entre les deux portions *de* et *gh* de la courbe continue des cristaux mixtes, et de telle manière que cette portion de courbe *eg* est située plus bas que le raccord de *de* et *gh* n'aurait été situé.

C'est encore une question à résoudre, s'il faut placer ici le cas du bimalate d'ammoniaque. M. VAN 'T HOFF [2]), en refroidissant prudem-

[1]) *Zeitschr f. physik Chem.*, Bd. 8, p. 522.
[2]) *Berl. Berichte*, Bd. 31, p. 523.

ment au-dessous de A a obtenu des cristaux mixtes de D et L, qui purent même par recristallisation être partiellement décomposés, tout comme l'avait observé M. KIPPING. D'autre part, M. VAN 'T HOFF considère la courbe AB, au-dessus de A, comme un conglomérat $D + L$ (et non comme des cristaux mixtes). Si d'ailleurs il y avait en présence des cristaux mixtes, la solubilité ne pourrait être indépendante de l'excès en D ou en L. Il y a donc ici des contradictions inexpliquées. Les exemples recueillis par MM. KIPPING et POPE relativement aux transformations probables du type pseudo-racémique en racémique ou inversément (voir plus bas à propos des points de fusion), n'ont pas encore été étudiés quand il y a un dissolvant en présence.

II. LES POINTS DE FUSION.

L'étude détaillée des points de fusion des formes actives et racémiques ou pseudo-racémiques de beaucoup de substances, n'a pas permis jusqu'ici de décider avec certitude à quoi l'on avait affaire: combinaison, mélange ou conglomérat.

L'état actuel de nos connaissances peut être résumé comme suit. On est généralement d'accord là-dessus, que, si un corps inactif a un point de fusion plus élevé que la forme active, on a affaire à une combinaison racémique.

Mais beaucoup de corps inactifs ont un point de fusion inférieur à celui de la forme active; il est possible qu'alors il s'agisse non d'une combinaison, mais d'un conglomérat de $D + L$ [1]), qui, comme tous les mélanges de deux substances, a un point de fusion plus bas que les constituants. On n'a pu jusqu'ici qu'au moyen de déterminations de la densité des cristaux montrer que quelques-uns sont néanmoins réellement des combinaisons racémiques [2]). Même la nouvelle édition de LANDOLT [3]) ne relève pas nettement ce point de haute importance.

---

[1]) FISCHER. *Berl. Ber.*, Bd. 27, p. 3225.

[2]) WALLACH, *Berl. Ber.*, Bd. 24, p, 1559; *Lieb. Ann.*, Bd. 272, pp. 208; et Bd. 286, pp. 135. — WALDEN, *Berl. Ber.*, Bd. 29, p. 1692.

[3]) Das optische Drehungsvermögen (2e Aufl.) 1898.

Les corps inactifs qui ont le même point de fusion que les formes actives avaient peu arrêté l'attention, jusqu'au moment où les beaux travaux de MM. KIPPING et POPE donnèrent à cette classe de substances une grande extension, et amenèrent la constitution d'un troisième type: les cristaux mixtes pseudo-racémiques [1]).

A ces auteurs revient le mérite d'avoir beaucoup insisté sur le polymorphisme si commun chez les formes actives et inactives, grâce auquel les points de fusion n'ont parfois aucune importance quand il s'agit de donner l'explication exacte des rapports entre les formes qui prennent naissance à température ordinaire, et se sont le plus souvent déposées d'un dissolvant.

Mais les auteurs n'ont pu réussir, pas plus que les autres, à montrer la valeur des points de fusion pour caractériser les formes inactives.

La cause n'en doit pas être cherchée fort loin. La plupart des chimistes qui s'occupent de ces études étaient passablement étrangers à la physico-chimie. Aucune subdivision de cette branche importante de notre science n'est jusqu'ici moins généralement reconnue et plus sommairement exposée même dans les traités modernes que les résultats dûs à l'application de la règle des phases. Or ce sont précisément ceux-ci qu'il importe d'appliquer aux équilibres entre phases solides et liquides, dont il s'agit ici [2]). Je donnerai à présent une courte description des résultats, auxquels nous devrons arriver d'après le principe ci-dessus.

1er *Type. Conglomérats de formes l et d.*

La fig. 6 et toutes les figures suivantes donnent sur l'axe horizontal *LD* les rapports de mélange entre la forme *L* et la forme *D*, exprimés en molécules pour cent. Un mélange inactif ou une combinaison racémique est donc toujours représentée par un point situé au milieu.

La température se lit sur l'axe vertical. *A* et *B* sont les deux points de fusion des formes *L* et *D*. Comme l'un et l'autre correspondent à la même température, et que de plus les corps solides ainsi que leurs molécules liquides sont complètement équivalents au point de vue des

[1]) *Journ. Chem. Soc.* vol. 71, p. 989.

[2]) La seule exposition un peu convenable de ces phénomènes se trouve dans l'ouvrage de BANCROFT „The Phase Rule”.

équilibres dans la solution et avec celle-ci, toutes les courbes, dans cette figure ainsi que dans les suivantes, sont complètement symétriques.

C'est en ceci que consiste l'unique différence avec les autres systèmes de deux substances étudiés jusqu'ici. Cela simplifie beaucoup la figure, et permet de se contenter parfois de l'examen d'une moitié seulement.

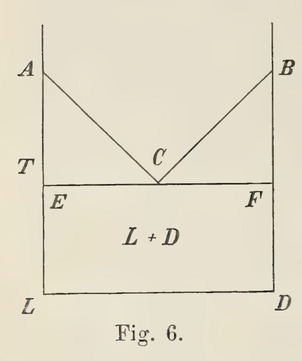


Fig. 6.

Dans le cas actuel il y a deux courbes de fusion *AC* et *BC*; la première exprime les températures auxquelles le corps *L* commence à se séparer d'une masse fondue renfermant de 0 à 50 % du corps *D*; la deuxième les températures auxquelles, des masses fondues renfermant de 50 à 100 % de corps *D*, celui-ci commence à se séparer (la sursaturation étant exclue).

Toutes ces solutions se solidifient complètement au point *C*. Il est clair que la quantité de liquide encore en présence est d'autant plus grande que la masse en fusion primitive se rapproche davantage de 50 % *L* et *D*.

Cette masse restée liquide se solidifie en donnant un conglomérat de 50 % *L* et 50 % *D*.

Au-dessous de la ligne *ECF* on n'a que des conglomérats de *L* et *D*, mais en toutes proportions,

Inversément, on peut déduire de la figure que tous les conglomérats de $L + D$ commencent à fondre à la température du point eutectique *C*; mais que tous les conglomérats, renfermant un excès en *L* ou en *D*, ne fondent que peu à peu, jusqu'à ce soit atteint le point de *AC* ou *CB*, correspondant à la composition totale. Seul le conglomérat de 50 %, qui est donc inactif, présente un point de fusion constant en *C tout comme si c'était une substance homogène.* C'est là le désavantage de la symétrie; car chez un mélange de deux substances non équivalentes le point eutectique ne correspond pas en général à un nombre égal de molécules.

L'étude du trajet total des courbes exclut toutefois que l'on puisse mal l'interpréter; car comme nous le verrons le type des courbes de fusion est tout différent, chez les combinaisons racémiques et chez les cristaux mixtes pseudo-racémiques.

L'incertitude et les erreurs, dont sont entachées les conclusions de MM. Kipping et Pope, proviennent en partie de ce qu'ils ont cru que des conglomérats de *L* et *D*, en proportion moléculaire soit égale soit différente, pourraient avoir le même point de fusion que *L* ou *D* seuls. Or ceci est simplement impossible.

2e *Type. Combinaison racémique.*

Les courbes de fusion ne peuvent avoir, en présence d'une combinaison racémique, que la forme indiquée dans les figs 7 et 8. Il a été admis qu'une seule combinaison est possible, savoir avec le même nombre de molécules, c'est à dire racémique.

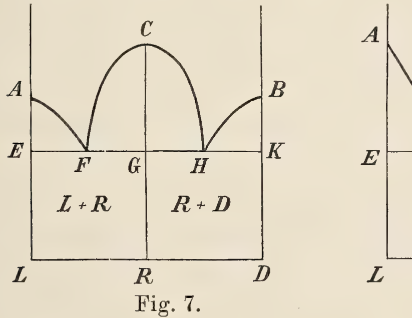


Fig. 7.

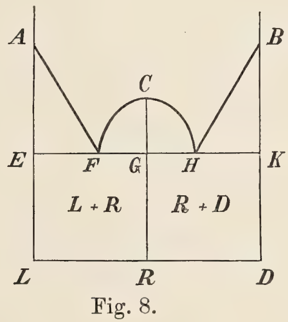


Fig. 8.

Il n'y a jusqu'ici rien qui puisse nous renseigner sur la position du point de fusion d'une combinaison, relativement au point de fusion des constituants. On n'en sait pas davantage des combinaisons racémiques; leur point de fusion *C* peut donc, comme dans la fig. 7, être situé plus haut, ou, comme dans la fig. 8, plus bas que les points *A* et *B*. Il pourrait, comme exprimant une forme de transition, être situé à la même hauteur, mais une concordance exacte sera certainement très rare. Or il n'y a pas de différence de principe entre les phénomènes de solidification et de fusion.

AF et *BH* sont maintenant les courbes de solidification relatives aux mélanges en fusion, d'où se déposent respectivement *L* ou *D*.

La courbe pour la combinaison racémique a *deux* branches, qui vont se rejoindre en leur point de fusion *C*; elles n'y forment pas d'angle, mais probablement toujours une courbe continue. La portion *FC* donne les points de solidification pour les masses fondues formées de la combi-

naison racémique avec un excès de *L*, *HC* avec excès de *D*. Les points *F* et *H* sont deux points eutectiques, auxquels chaque mélange fondu finit par se solidifier, en un conglomérat soit de $R + L$ soit de $R + D$. Les points sont symétriquement situés et correspondent à la même température; mais les portions *EF* et *FG*, *GH* et *HK* ne doivent pas nécessairement être égales.

On peut inversément déduire immédiatement de la figure les phénomènes de fusion de mélanges arbitraires de $R + L$ ou $R + D$.

La différence avec le premier type réside dans le présence de *trois* courbes.

Si donc le corps inactif est une combinaison racémique, son point de fusion est abaissé par l'addition de *L* ou *D*; si c'est un conglomérat inactif, il présente lui-même le point de fusion le plus bas.

La position du point de fusion de la combinaison racémique pure n'a aucune importance. Que ce point soit situé à la même hauteur ou plus bas que les points *A* et *B*, toujours le nombre des courbes renseigne immédiatement sur la question de savoir si le corps inactif est racémique ou un conglomérat.

Un mot sur les combinaisons partiellement racémiques. Les points *A* et *B* sont alors différents; *AF* et *BH*, *CF* et *CH* ne seront plus symétriques, de même *F* et *H*. Sauf cela, le type reste le même.

3e *Type. Cristaux mixtes pseudoracémiques.*

Je crois que l'existence de ce type est suffisamment établie par les recherches de MM. Kipping et Pope. Comme les auteurs se sont cependant contentés de quelques exemples pour montrer que les cristaux mixtes *L* et *D* peuvent exister en toute proportion tandis qu'ailleurs ils n'ont étudié que le rapport 1/1, il est encore incertain si le mélange en toute proportion est toujours possible au voisinage des températures de fusion ou aux températures inférieures. Pour ne pas trop allonger ce chapitre, je ne considère que le seul cas où le mélange est parfaït.

La différence principale entre ces phénomènes et les types précédents consiste en ce que les cristaux mixtes homogènes ne représentent qu'une phase solide unique [1]).

[1]) *Zeitschr. f. physik. Chem.* Bd. 8, p. 504.

J'ai jadis consacré une étude détaillée aux phénomènes de solubilité chez les cristaux mixtes, et récemment j'ai déduit la théorie des phénomènes de fusion. Je me contenterai à présent de rapporter les conséquences qui en découlent dans le cas actuel des antipodes optiques. Je renverrai, pour les raisons sur lesquelles mon opinion se fonde, à un travail ultérieur.

MM. Kipping et Pope, suivant en ceci l'exemple de M. Küster, ont avancé que les cristaux mixtes de *L* et *D*, en toutes proportions, fondraient toujours à la même température, qui correspondrait donc aussi à la température de fusion des corps *L* et *D*.

Cette opinion toutefois n'est pas fondée, même en général pour ce qui concerne les substances à point de fusion absolument identique. Ce sont peut-être les antipodes optiques chez lesquels il y a le plus de chance qu'elle correspondra parfois à la réalité. La fig. 9 représente les phénomènes dans ces conditions. Il n'y a qu'une seule courbe de fusion, et chaque mélange en fusion se solidifie complètement à la même tem-

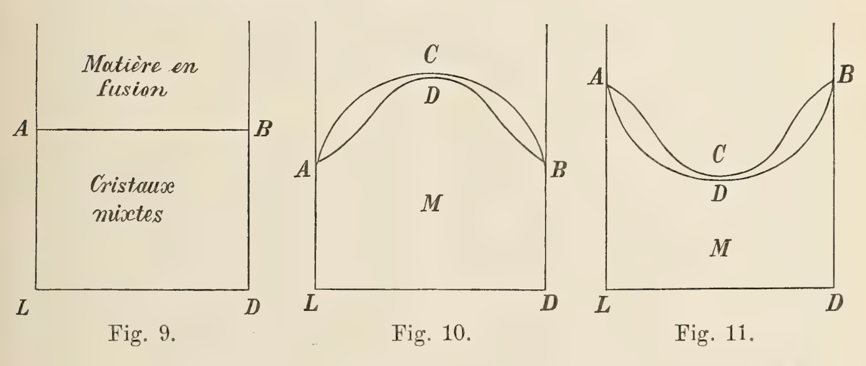


Fig. 9. Fig. 10. Fig. 11.

pérature en des cristaux mixtes de même composition que la matière fondue.

Je crois toutefois que des recherches plus exactes montreront que ce cas est extrêmement rare. Les autres cas possibles sont représentés par les figs. 10 et 11. La courbe supérieure est celle des températures de solidification; la courbe inférieure donne la composition des cristaux mixtes, qui se déposent en premier lieu d'une masse fondue déterminée; les points correspondants des deux courbes étant situés sur une même ligne horizontale. Une verticale entre les deux donne l'intervalle de température dans lequel s'effectue la solidification, ou inversément la fusion. La symétrie fait que le maximum ou le minimum coïncident

avec une teneur de 50 %; ici les courbes se touchent, et les cristaux mixtes inactifs ont donc de nouveau un point de fusion commun, même quand les autres mélanges se comportent différemment.

Ce qui caractérise donc une série homogène de cristaux mixtes, c'est qu'ils ne fournissent qu'une seule courbe de fusion ou de solidification continue. Je suis convaincu que l'étude plus approfondie de ces substances fera connaître un grand nombre d'exemples dans lesquels cette courbe montre un maximum ou un minimum.

Peut-être trouve-t-on des cas de minimum chez le chlorure et le bromure de l'acide camphorosulfonique, et chez le tribromure de carvone dérivé de l'hydrocarvone. La première de ces combinaisons fournit d'après M. Kipping [1]) à basse température très décidément des cristaux mixtes; néanmoins le mélange inactif possède un point de fusion plus bas. L'auteur explique ce phénomène en admettant que l'élévation de température fait prendre naissance une combinaison racémique. Mais comme on n'a pas constaté de température de transition, il se pourrait que nous ayons ici un type tel que celui de la fig. 11. D'accord avec ceci est l'observation de M. Kipping, que les cristaux où les rapports de mélange sont inégaux ont leurs points de fusion distribués sur un certain intervalle de température [2]).

Quant à la carvone tribromée, ici encore le corps actif est très probablement un cristal mixte, par sa forme cristalline et sa densité [3]). Dans ce cas aussi M. Kipping admet qu'il y a passage à une combinaison racémique pour expliquer que le point de fusion du corps inactif est si bas. Comme le passage n'a pas été constaté ici plus qu'ailleurs, il ne serait pas impossible que ce point représente le minimum dans une courbe continue.

Si maintenant nous passons les trois types en revue, nous verrons qu'un corps inactif peut offrir un point de fusion unique, situé *plus bas* que celui du corps actif, et ceci qu'il soit *conglomérat*, *combinaison* ou *cristal mixte*; si le point de fusion est *le même* ou *plus élevé* que celui du corps actif, le corps inactif peut être aussi bien *combinaison* que cristal *mixte*.

La détermination du point de fusion seul du corps inactif, ne renseigne donc par sur le type qu'il représente.

---

[1]) *Journ. Chem. Soc.* vol. 71, p. 997.

[2]) L'action des dissolvants est d'accord avec ceci; voir p. 213.

[3]) Wallach, *Lieb. Ann.*, Bd. 286, pp. 140, ssv.

Quand on détermine les points de congélation d'un si grand nombre de mélanges fondus, qu'on puisse en déduire le nombre des courbes existantes, on se trouvera sûrement renseigné sur la nature du corps inactif, cristal mixte, conglomérat ou combinaison; dans le premier cas il n'y aura qu'une seule courbe de fusion, il y en aura deux dans le second et trois dans le troisième.

Transitions entre les trois types.

Comme nous l'avons dit, M. Kipping a le premier insisté sur la nécessité de tenir compte des transformations possibles des trois types l'un dans l'autre; en effet, il semble qu'il arrive assez souvent qu'il se forme aux dépens de la matière en fusion un autre type solide que le type stable à basse température.

Mais ces phénomènes n'ont pas seulement de l'importance pour donner la limite d'existence des combinaisons racémiques et des cristaux mixtes; ils sont encore remarquables à un point de vue général, attendu que les lois relatives à de telles transformations sont encore actuellement inconnues.

On a étudié un nombre relativement grand de métamorphoses des combinaisons en conglomérats, tant chez les corps racémiques que chez les corps non racémiques (sels doubles), mais toujours il y avait de l'eau en présence comme troisième corps, et ce corps régissait à vrai dire la marche des phénomènes. Il est donc indiqué de se mettre à l'étude des transformations sans eau ni dissolvant.

Je résumerai brièvement les résultats auxquels je suis arrivé, sans décrire le procédé qui m'y a conduit, et qui consiste dans l'emploi du potentiel thermodynamique, en représentation graphique.

I. *La combinaison racémique se forme à basse température.* Cette combinaison peut prendre naissance de deux manières différentes: aux dépens d'un conglomérat ou bien de cristaux mixtes.

I*a*. *La matière en fusion se solidifie en un conglomérat*; quand la température s'abaisse davantage se forme une combinaison racémique. Les phénomènes de solidification et de transformation sont coordonnés comme dans la fig. 12.

La solidification de tous les mélanges en fusion se fait depuis t_A et t_B jusque t_1, et est complète en C; la masse solidifiée se compose d'un

conglomérat de $L + D$, dans le rapport initial du mélange fondu. C'est seulement dans le conglomérat eutectique d'un nombre égal de molécules que $L + D$ est partout uniformément distribué. Des excès de L ou D peuvent être inégalement répartis, attendu qu'ils se sont déposés peu à peu lors de la solidification entre A ou B et C.

Tous ces conglomérats restent susceptibles d'existence entre t_1 et une température déterminée t_2. S'il y a une transformation du conglomérat eutectique en une combinaison racémique, cela doit arriver à la même température pour les conglomérats avec excès de L ou de D; de telle sorte qu'à partir de t_2 les conglomérats se composent de deux catégories de mélanges, ceux de $R + L$, et ceux de $R + D$. Je ferai encore remarquer qu'il n'y a pas dans ce cas de point de fusion de la combinaison racémique, ou que du moins ce point de fusion n'est pas stable. Il serait situé entre t_1 et t_2, et pourrait donc être réalisé si l'on réussissait à refroidir le mélange inactif en fusion, sans qu'il se dépose ni L ni D.

Comme la combinaison racémique prend ici naissance au-dessous de t_2, elle doit se former avec dégagement de chaleur aux dépens du conglomérat inactif.

Des exemples sont inconnus, l'acide trans-π-camphanique et le camphre π-chloré ou bromé, que M. Kipping classe ici [1]), ne peuvent représenter ce cas, puisque le conglomérat inactif a d'après cet auteur le même point de fusion que les corps actifs. Il est impossible justement pour cette raison qu'au-dessus de t_2 un pareil conglomérat ait pris naissance chez ces corps.

I*b*. Le mélange en fusion se solidifie en cristaux mixtes, aux dépens desquels, quand la température continue à s'abaisser, se forme une combinaison racémique.

Admettant, pour simplifier, que la congélation de tous les cristaux mixtes se fasse à la même température, nous obtiendrons le graphique de la fig. 13.

Tous les mélanges fondus présentent des points de fusion situés sur la même droite horizontale AB, et passeraient à l'état de cristaux mixtes, exactement de même composition que les liquides qui leur ont donné naissance. Il doit donc y avoir aussi un mélange donnant

[1]) *Journ. Chem. Soc.*, vol. 71, p. 990.

des cristaux mixtes inactifs, quand L et D sont représentés en quantité égale.

Supposons qu'à la température du point C ait lieu le passage de ces cristaux mixtes à l'état de combinaison racémique [1]). Or les autres cris-

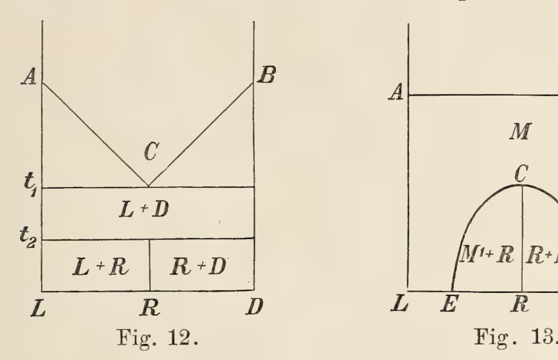


Fig. 12.

Fig. 13.

taux mixtes, renfermant plus de L ou D, ne peuvent pas à la même température t se transformer partiellement en combinaison racémique, précisément parce que ce sont des cristaux mixtes, dans lesquels les molécules s'influencent mutuellement — et non des conglomérats comme dans le cas I.

La théorie conduit à ce résultat que la température à laquelle les cristaux mixtes se métamorphosent est abaissée, suivant que l'excès en L ou en D est plus grand. Cependant dans un pareil cristal tout le D n'est pas transformé en combinaison dans le premier cas, ni tout le L dans le second. A mesure que la température s'abaisse, la quantité de combinaison racémique augmente, et le reste persiste sous forme de mélange. Aussi tous les cristaux mixtes qui ne sont pas inactifs se décomposent-ils à mesure que le refroidissement progresse en d'autres à teneur constamment croissante en L ou D, avec dépôt continuel de R. A chaque température peuvent donc coexister des conglomérats de $R + M_1$ et $R + M_2$, où M_1 et M_2 représentent des cristaux mixtes de composition déterminée.

Ce cas a beaucoup d'analogie avec le dépôt de R d'une solution liquide (deuxième type), mais s'en distingue par ce que la courbe ECF, vers les basses températures, se prolonge toujours s'il n'y a pas d'autres transformations.

[1]) Le point de fusion (instable) de R, s'il est réalisable, serait situé entre t_{AB} et t_C.

Ici encore la combinaison doit se former, avec dégagement de chaleur, aux dépens de cristaux mixtes inactifs. A mon avis, des exemples de cette nature nous sont fournis par l'oxime camphorique [1]), l'acide trans-π-camphanique, les camphres π-chloré et bromé et peut-être aussi par l'amide camphorosulfonique, tous corps étudiés par MM. Kipping et Pope. Chez tous ces corps, on a observé le même point de fusion quelle que soit la proportion du mélange; l'existence de conglomérats est donc ici exclue, bien que MM. Kipping et Pope la croient encore admissible. La matière fondue déposera donc très probablement des cristaux mixtes. A température ordinaire, l'existence d'une combinaison racémique est complètement démontrée; de plus on a pu observer au microscope qu'il s'accomplit une transformation. Ce qui fait donc encore défaut, c'est la détermination précise de la courbe de transformation *ECF*.

On déduirait encore de notre représentation qu'à basse température il peut exister en outre une petite proportion de cristaux mixtes. Mais ce phénomène peut être troublé par ce que *L* et *D* polymorphes. Il est donc probable que les cristaux mixtes formés aux dépens de la matière fondue se transforment d'abord en d'autres cristaux mixtes, et ne donnent une combinaison racémique que plus tard.

II. La combinaison racémique se forme à haute température.

Ici encore il faut faire la même distribution que dans le cas I.

II*a*. La combinaison se forme aux dépens d'un conglomérat.

La fig. 14 sert à mieux faire comprendre les phénomènes. Commençons de nouveau par les matières fondues. Il s'en dépose *L*, *R* ou *D*, suivant les rapports du mélange, tout comme nous l'avons vu plus haut. Au-dessous de la température t_{EK} il se forme ou bien *R* ou bien un conglomérat de $R + L$ et $R + D$.

Fig. 14.

Or si à basse température la combinaison racémique se décompose et se transforme en un conglomérat $L + D$, la transformation de *R* s'accomplira aussi à la

[1]) *Journ. Chem. Soc.*, vol. 71, p. 1048.

même température dans les conglomérats de $R + L$ et $R + D$. C'est pourquoi à la température $t_M = t_N$, on passe brusquement à un conglomérat de $L + D$.

Au cas où la combinaison ne se forme pas, on aurait ici le moyen de réaliser un point de fusion I du conglomérat. La position en serait simplement donnée en prolongeant les courbes AF et BA. Lors de la solidification ce point pourrait être obtenu en refroidissant un mélange fondu inactif et y projetant un petit fragment de $L + D$, sans R. Le point I doit se trouver alors entre EK et MN [1]).

On connaît déjà un exemple de cette espèce de transformation chez la méthylmannoside [2]). Il est vrai que M. Fischer n'a étudié que la manière dont se comportent les solutions aqueuses; mais comme au-dessus de 15° il se dépose chaque fois à l'état anhydre la combinaison racémique, et au-dessous de 15° un conglomérat anhydre de corps actifs, on peut en conclure comment les substances se conduisent en l'absence de dissolvant [3]). Dans ces conditions la température de transformation n'est pas influencée par le dissolvant. Au voisinage de 15° il y aura donc bien aussi transformation de $L + D$ solide en combinaison. M. Fischer fait déjà remarquer que la combinaison doit très probablement prendre naissance avec absorption de chaleur.

Si la combinaison racémique peut exister jusqu'au point de fusion, elle fournit en même temps un exemple d'un corps fondant à une température plus basse que les corps actifs. Mais la fig. 14 tout entière devrait être encore exactement déterminée.

La lactone de l'acide gulonique est également classée ici par M. Kipping, mais provisoirement sans preuve, car on n'a pas constaté de transition, et le point de fusion plus bas de la masse inactive ne peut servir

---

[1]) J'ai déjà antérieurement observé, dans le système $Fe_2Cl + H_2O$, la coïncidence d'une solution avec deux phases solides, entre lesquelles une troisième encore est possible. Les hydrates avec 12 et 5 H_2O peuvent coexister, à condition qu'il n'y ait pas cristallisation de l'hydrate avec 7 H_2O (*Zeitschr. f. physik. chem.*, Bd. 10, p. 494).

[2]) *Berl. Berichte*, Bd. 29, p. 2927.

[3]) Un bon exemple, montrant que s'il se forme des combinaisons avec le dissolvant, on ne peut conclure de la manière dont ils se comportent à celle des substances isolément, nous est fourni par l'acide trans-π-camphanique, qui donne avec l'eau des cristaux mixtes hydratés, sans eau une combinaison racémique.

de preuve de l'existence de la combinaison racémique dans le voisinage du point de fusion.

II*b*. La combinaison racémique se forme aux dépens de cristaux mixtes.

L'étude de cette transformation m'a conduit à ce résultat qu'elle n'est possible que si la solidification de la matière fournit une série de cristaux mixtes, qui forment une courbe de solidification avec un minimum, tandis que les concentrations moyennes ne sont pas susceptibles d'existence, mais qu'en leur lieu prend naissance la combinaison racémique. On obtient alors les phénomènes passablement compliqués représentés par la fig. 15.

Les courbes de solidification *AF* et *BH* ne seraient que les portions extrêmes d'une courbe continue avec un minimum; les courbes *AE* et *BK* donnent les cristaux mixtes qui se forment quand les mélanges se solidifient en des points des droites *AF* et *BH*. La courbe *FCH* est la courbe de solidification de la combinaison racémique formée aux dépens de mélanges fondus de concentration moyenne. Au-dessous de la température de *EK* tous les mélanges en fusion sont complètement solidifiés. Il peut exister, ou bien *R* pur, ou bien un conglomérat de *R* avec des cristaux mixtes de la composition *E* ou *K*. Or ces conglomérats se modifient de telle sorte qu'à basse température les cristaux mixtes dans les conglomérats se rapprochent de plus en plus par leur composition du mélange inactif. Cet état est atteint au point *O*. Au-dessous de cette température la combinaison a disparu, et il peut exister des cristaux mixtes en toute proportion, ce qui au-dessus de *O* n'était possible que jusqu'aux limites de *EOK*.

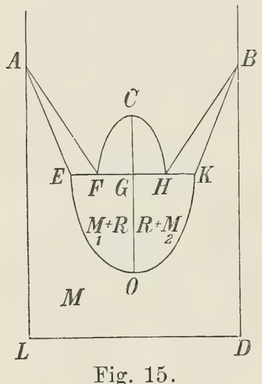


Fig. 15.

Inversément *O* est, quand on chauffe, le point de transformation réel d'un cristal mixte inactif en combinaison. Cette température, pour la transformation (partielle) de cristaux mixtes de composition différente, s'élève avec la teneur croissante en *L* ou en *D*.

M. Kipping a admis une transformation de ce type chez le chlorure et le bromure de l'acide camphorosulfonique ainsi que chez la carvone tribromée. Cela ne me paraît pas impossible, mais j'ai déjà fait remar-

quer antérieurement (p. 230) qu'on peut aussi envisager les choses d'une autre manière. L'expérimentation peut seule trancher la question.

III. Il nous resterait encore à considérer les métamorphoses mutuelles entre conglomérats et cristaux mixtes. Mais en essayant de déterminer le trajet probable des courbes, j'arrivai à cette conclusion que pareille transformation est impossible dans les deux sens. M. Kipping n'a pas en effet cité d'exemples, précisément parce qu'il pensait que les deux types offriraient le même trajet des courbes des points de fusion.

Les expériences de cet auteur m'ont amené à conclure que l'acide cis-π-camphanique pourrait sembler former à basse température des conglomérats et à haute température des cristaux mixtes (attendu que les points de fusion restent identiques pour toutes les proportions de $L + D$). Or comme pareille transformation est impossible, il se pourrait que l'acide en question soit un premier exemple de cristaux mixtes, qui quand la température s'abaisse ne prennent naissance que dans des limites de plus en plus étroites, et passent d'une série continue à une série discontinue.

Je suis occupé à vérifier dans le cas de quelques isomères optiques les lois ici établies; je prie les collègues qui pourraient disposer de matériaux propres à cet usage de bien vouloir, ou faire eux-mêmes les expériences ici suggérées, ou me céder ces matériaux.

SUR LA TENEUR EN FLUORURE DE CALCIUM D'UN OS D'ÉLÉPHANT FOSSILE DE L'ÉPOQUE TERTIAIRE

PAR

J. M. VAN BEMMELEN

avec la collaboration de MM. A. Simon Thomas
et E. A. Klobbie.

On sait que M. le docteur Eugène Dubois a découvert à Java des restes d'une nouvelle espèce simienne très développée, qui d'après lui occupe une place intermédiaire entre l'homme et les singes anthropoïdes, et qu'il a nommée Pithecanthropus erectus. Les os ont été trouvés dans une couche de lapilli d'un tuf volcanique fortement durci, qui à en juger d'après les caractères géologiques et paléontologiques appartient au pliocène supérieur [1]. Comme M. Carnot [2] a découvert une certaine relation entre la teneur en fluor des os fossiles et l'âge de la couche qui les renferme, M. Dubois désirait savoir si la teneur en fluor des os, exhumés exactement du même gîte que les restes du Pithecanthropus, correspondait à l'âge admis (pliocène supérieur). Il me céda à cet effet des fragments du tibia d'un éléphant fossile (un Stegodon).

M. Carnot considère comme un critérium de l'âge des os fossiles

---

[1]) Les couches constituent une portion de celles qui recouvrent la chaîne de collines de Kending sur la frontière nord de la résidence de Madioen (Java). Elles renferment les restes de la faune, ayant accompagné le Pithecanthropus. Un profil géologique est figuré dans les comptes-rendus du troisième congrès zoologique de Leyde, 16—21 septembre 1895 (Leyde, E. J. Brill).

[2]) *Compt. rend.*, T. 114, 1189; T. 115, pp. 243 et 317.

le rapport entre la teneur en fluor et en acide phosphorique, comparé au même rapport chez l'apatite. Ce dernier rapport est pris par l'auteur comme unité [1]).

Un fragment très pur de la partie compacte de l'os fut choisi pour le dosage de l'acide phosphorique et du fluor. Il était autant que possible pur de toutes inclusions visibles, telles que la pyrite et le spath calcaire. Le dosage du fluor fut fait avec le plus grand soin par MM. A. Simon Thomas et E. A. Klobbie suivant la méthode de Carnot, après que les expériences sur le fluorure de calcium pur eurent donné des résultats satisfaisants (voir l'appendice). L'acide phosphorique fut déterminé suivant deux méthodes (voir l'appendice).

Le rapport entre l'acide phosphorique et le fluor est dans l'apatite

$$\frac{3,77}{42,26} = 0,0892,$$

tandis que nous avons trouvé dans la substance osseuse séchée à l'air

$$\frac{1,45}{30,30} = 0,0478.$$

Rapporté à l'unité de M. Carnot, ce rapport est donc :

$$\frac{0,0478}{0,0892} = 0,53^7.$$

Ce nombre concorde très sensiblement avec le nombre 0,58, donné par M. Carnot pour les os fossiles du pliocène, et vient donc confirmer son hypothèse [2]). Il faut toutefois ne pas perdre de vue qu'il sera nécessaire de disposer d'un bien plus grand nombre d'analyses d'os fossiles.

---

[1]) Il donne l'exemple suivant d'une détermination de l'âge relatif. Dans les sablières de Billancourt près Paris avaient été découverts des restes d'animaux quaternaires, et dans le voisinage un tibia humain. Il s'agissait de savoir si ce tibia était du même âge que les os animaux, ou plus récents. M. Emile Rivière soutenait cette dernière hypothèse. Le dosage du fluor donna le nombre 0,46 pour les os longs des animaux, 0,066 pour le tibia humain, ce qui corroborait l'opinion de M. Rivière.

[2]) Voici les nombres donnés par M. Carnot pour la teneur en fluor, exprimée en fonction de l'unité admise par l'auteur:

En effet, le temps n'est pas le seul facteur intervenant dans la métamorphose chimique des os. La teneur en fluor doit également dépendre jusqu'à un certain point de la nature du gisement, ainsi que de la composition et des déplacements des eaux d'infiltration. Ces derniers facteurs à leur tour dépendent de la nature des couches que les eaux ont traversées.

C'est ainsi que, comme le fait remarquer M. AEBY [1]), les os des couches tourbeuses (c'est-à-dire des strates géologiques les plus récentes), sont devenus relativement riches en CaF_2. Il trouva dans un os humain des cités lacustres (âge de la pierre), $4\,^1/_2$ % de CaF_2, tandis que la teneur en $CaCO_3$ était diminuée en proportion. Deux humérus d'animaux d'une vieille tourbière se distinguaient déjà par une teneur en CaF_2 rappellant l'apatite.

Un os fossile de cerf du tuf volcanique de la campagne romaine était,

---

Formations anciennes = 1,07—0,9.

Tertiaire.	Eocène	$\frac{1{,}90}{30{,}24} : 0{,}0892 = 0{,}70.$
	Oligocène	$\frac{2{,}05}{36{,}81} : 0{,}0892 = 0{,}63.$
	Miocène	$\frac{1{,}95}{33{,}24} : 0{,}0892 = 0{,}65.$
	Pliocène	$\frac{1{,}83}{35{,}20} : 0{,}0892 = 0{,}58.$
	Quaternaire	$\frac{1{,}06}{33{,}83} : 0{,}0892 = 0{,}35.$
	Non fossile	$\frac{0{,}20^5}{40{,}28} : 0{,}0892 = 0{,}06.$

Dans les formations anciennes le phosphate de calcium s'était rapproché de l'apatite par sa teneur en fluor.

M. CARNOT a rapporté la teneur en acide phosphorique et en fluor aux cendres non corrigées. D'après ce calcul, on aura

Os du Stegodon. $\left\{ \frac{1{,}67}{35{,}4} = 0{,}537 \right.$ | Pliocène de CARNOT. $\left\{ \frac{1{,}83}{35{,}20} = 0{,}58. \right.$

Le rapport reste naturellement le même: $0{,}53^7$. Mais comme la teneur en cendres *non corrigée* n'a guère de valeur, il me semble préférable de tout rapporter aux poids des os séchés a l'air.

[1]) *Journ. pr. Chemie*, 1873, Bd 7, p. 37.

d'après M. SCACCHI [1]), aussi riche en CaF_2 et ne renfermait plus de carbonate (rapport $Ca_3P_2O_8 : CaF_2 = 1 : 0,8^5$). Ces os avaient été soumis à des exhalaisons fluorées et étaient devenus complètement cristallins. Il est donc certain que l'on ne peut appliquer la règle de CARNOT qu'avec prudence. Elle a dans tous les cas trouvé confirmation chez l'os de Stegodon du pliocène de Java.

APPENDICE.

Dosage du fluor.

On sait que ce dosage offre de nombreuses difficultés, et beaucoup d'anciens dosages du fluor doivent être considérés passablement inexacts. C'est pourquoi il y fut consacré le plus grand soin. Après un examen comparatif des méthodes publiées dans ces derniers temps [2]), la méthode de CARNOT fut choisie. L'appareil consistait en :

1°. trois flacons laveurs pour la purification du courant d'air (un renfermant de la potasse, deux de l'acide sulfurique);

2°. un petit ballon (*a*) renfermant la matière à analyser, intimement mélangée à du quartz pulvérisé, lavé et calciné;

---

[1]) *Chem. Centralbl.*, 1888, Bd. 2, p. 1130. L'analyse donna:

		Moléc.	Rapport.
$Ca_3\,P_2\,O_8$	88,32	28^5	3
$Ca\,F_2$	6,20	8	$0,8^5$
$Ca\,CO_3$	0,0		
Subst. organ.	5,48.		

[2]) OETTEL, *Zeitschr. Fres.* 1882, Bd. 21, p. 120 et Bd. 25, p. 59. — TAMMANN, *Zeitschr. Fres.* 1885, Bd. 24, pp. 328 et 344. — BEIN, *Zeitschr. Fres.*, 1887, Bd. 26, p. 733. — NILLSON, *Ber. d. d. chem. Ges.*, 1887, Bd. 20, p. 1689. — PETERSEN, *Journ. pr. Chemie.*, 1889, Bd. 40, p. 46. — OFFERMANN, *Zeitschr. angew. Chem.* 1890, p. 615. — WRAMPELMEYER, *Zeitschr. Fres.* 1893. Bd. 32, p. 550. — OST, *Ber. d. chem. Ges.*, 1893, Bd. 26, p. 151. — PENFIELD *Amer. Journ. Sc.* 1894. Compt. rend. dans *Chem. Centralbl.*, Bd. 2, p. 808. — MARCHETTI, *Zeitschr. anorgan. Chem.* 1895. Bd. 10, p. 72. — JANNASCH, *Zeitschr. anorg. Chem.*, 1895. Bd. 9, p. 267; *Zeitschr. Fres.*, 1896, Bd. 35, p. 578. — CARNOT, *Compt. rend.* 1892, T. 114, pp. 750, 1003 et 1189 et T. 115 p. 243.

3°. un tube en U étroit;

4°. un tube en U, rempli à moitié de CaO calciné, à moitié de pierre ponce, imprégnée de $CuSO_4$ anhydre;

5°. le récipient de CARNOT pour le SiF_4 mis en liberté, renfermant 100 cm.[3] d'une solution à 20 % de FK [1]), à la surface d'une couche de mercure;

6°. un petit tube renfermant de l'eau teinte par le tournesol (neutre);

7°. un aspirateur.

Dans tous les raccords en caoutchouc les bouts des tubes de verre se touchaient étroitement. La température du ballon a fut déterminée par la méthode de FRESENIUS; un ballon de même capacité rempli d'acide sulfurique fut disposé à côté de l'autre sur une plaque de fer; ce deuxième ballon renfermait le thermomètre. La lampe fut placée sous la plaque de fer, et les deux ballons furent chauffés peu à peu jusque 160—180°. Le ballon a était encore muni d'un entonnoir à robinet permettant l'introduction d'acide sulfurique après que l'expérience fût déjà mise en train. Je reconnus: 1°. que l'acide sulfurique ordinaire était suffisant, et qu'il n'était pas nécessaire de le concentrer auparavant; 2° que l'on doit secouer à diverses reprises le ballon a, le chauffer longtemps, et y faire passer longtemps un courant d'air, pour être certain que tout le CaF_2 est décomposé et tout le SiF_4 absorbé dans le récipient (5). Pour cette raison le courant d'air fut encore prolongé pendant deux heures, après que le dégagement de gaz dans le ballon a eût cessé. La solution FK fût vers la fin de l'expérience mélangée dans le récipient à 1½ volume d'alcool de 96 %, abandonnée quelques heures à elle-même et soigneusement séparée du mercure. Puis le K_2SiF_6 fut séparé par filtration, lavé à l'alcool, séché vers 105—110° et pesé (avec le filtre). Dans quelques analyses il fut fait usage, au lieu d'une solution de FK, d'une lessive de potasse de concentration connue. Cette lessive fut, l'expérience terminée, additionnée dans un godet d'argent ou de platine d'une nouvelle portion de la même lessive, portée à l'ébullition, acidulée par de l'acide oxalique de concentration connue et chauf-

---

[1]) Le fluorure de potassium ordinaire, qui a une réaction acide, fut exactement neutralisé par la potasse caustique. La solution ne renfermait pas de $K_2\,Si\,F_6$, comme le montra une expérience spéciale (traitement par l'alcool de 96 %).

fée pour chasser l'acide carbonique. L'excès d'acide fut dosé volumétriquement par la potasse [1]).

Avant de déterminer la teneur en fluor dans les os, il nous semblait indispensable de nous assurer que cette méthode donne exactement la teneur en fluor du fluorure de calcium pur.

Une solution aqueuse de FH (40,5 %) fut saturée d'ammoniaque (en léger excès), et précipitée par une solution d'acétate de calcium, de manière toutefois à laisser inaltéré un peu de fluorure d'ammonium. L'acétate avait été préparé aux dépens de carbonate de calcium pur, débarrassé au préalable d'une trace de magnésie. Le précipité de CaF_2 fut lavé et calciné. Comme il avait encore une réaction légèrement alcaline, il fut soumis à une extraction par l'acide acétique dilué. Après ce traitement, la réaction alcaline avait disparu. Le précipité fut analysé, après transformation en sulfate de calcium au moyen d'acide sulfurique:

200,2 mgr. donnèrent 349,7 $CaSO_4$ = 51,36 % *Ca*
448,0 „ „ 782,3 „ = 51,36 % *Ca*

le calcul donne 51,28 % *Ca.*

Dans ce fluorure de calcium pur la teneur en fluor fut déterminée par la méthode de Carnot. Les premiers dosages ne donnèrent pas de résultats satisfaisants; mais quand toutes les précautions ci-dessus furent observées, la méthode fut reconnue bonne:

210,1 mgr. CaF_2. . .294,5 K_2SiF_6 = 48,42 % *F*
204,5 „ „ . .268,3 „ = 48,32 % *F*

le calcul donne. . . . . .48,72 % *F.*

Pour déterminer la teneur en fluor de la matière osseuse, celle-ci doit être préalablement calcinée pour détruire la matière organique. Cela se fit dans un four, à la température du rouge sombre. Dans ce four fut placé un second godet de platine renfermant du fluorure de calcium pour établir que dans ces conditions l'oxygène de l'air ne déplaçait pas la moindre portion du fluor. Le poids du fluorure de calcium resta constant.

[1]) Le calcul se fit d'après la formule:

$$3\,SiF_4 + 12\,KOH = 12\,KF + 3\,SiO_2 + 6\,H_2O.$$

Le dosage du fluor montre que le mercure noircit un peu à la surface dans le récipient. C'est pourquoi devant le récipient fut intercalé encore un petit tube en *U* renfermant un peu de mercure; la surface du mercure dans le récipient demeure dès lors brillante. La cause de ce noircissement—oxydation par une trace d'ozone dégagée du Mn_2O_3 de l'os calciné? [1]) — ne fut pas déterminée. De l'acide carbonique rougit la teinture de tournesol neutre dans le dernier tube; mais cette teinture est neutralisée quand on continue à faire passer le courant d'air; ceci démontre de nouveau qu'il n'y avait pas eu dégagement d'acide fluorhydrique.

Dans deux analyses le SiF_4 fut recueilli dans du fluorure de potassium, dans une troisième dans une solution de potasse, qui fut placée comme il est dit ci-dessus.

	Rapporté à la matière.	Rapporté à la matière calcinée.
I. 4,2835 gr. de cendres	1,43² %	1,67 % *F*
II. 4,3000 „ „ „	1,43² %	1,67 % *F*
III. 4,2830 „ „ „	1,47⁴ %	1,72 % *F*
En moyenne	1,45 %	1,69 % *F*

Leyde, Laboratoire de Chimie inorganique de l'Université. Avril 1897.

[1]) M. Brunck, (*Zeitschr. f. anorg. Chemie*, 1895, Bd. 10, p. 222) a obtenu de l'ozone en faisant passer de l'oxygène sur des peroxydes chauffés.

SUR LE PHÉNOMÈNE DE L'ABSORPTION, EN PARTICULIER L'ACCUMULATION DE FLUORURE DE CALCIUM, DE CHAUX ET DE PHOSPHATES DANS LES OS FOSSILES.

PAR

J. M. VAN BEMMELEN

avec la collaboration de M. E. A. Klobbie.

I. Introduction.

Les métamorphoses incessantes qui s'accomplissent dans l'écorce terrestre peuvent être considérées d'une part au point de vue d'une accumulation continuelle, d'autre part au point de vue d'une dispersion continuelle des éléments chimiques ou de leurs combinaisons.

La dispersion s'opère par érosion, dissolution, etc. L'accumulation a lieu à des endroits déterminés par le dépôt et la précipitation à l'état insoluble des matières en suspension ou en dissolution dans l'eau. Les causes en sont très diverses.

Il me paraît que jusqu'ici les phénomènes de la dispersion, bien qu'encore très incomplètement étudiés, l'ont été un peu moins incomplètement que les phénomènes d'accumulation.

Quand d'une solution ou d'un mélange liquide certains constituants se déposent, les facteurs en jeu sont: la composition du mélange, la concentration (= la teneur) de chacun des constituants, la température et la pression externe. On a commencé depuis quelques années l'étude plus détaillée de ces facteurs. Or, si l'accumulation d'un des constituants est due à ce qu'il se dépose dans des couches du globe, sur certaines substances, et aux dépens d'une solution, ou bien à ce qu'il est chimiquement fixé, nous pourrons distinguer:

1° le cas où il s'opère un échange entre un ou plusieurs des constituants de la couche et les constituants des eaux du sol (métamorphose chimique ordinaire);

2° le dépôt de certains constituants de la solution dans une des substances de la couche du globe, — soit qu'ils forment une combinaison chimique complexe, une combinaison d'absorption, ou qu'ils y adhèrent simplement par voie mécanique. Il est probable qu'il y a ici en jeu des attractions particulières, qui ont pour conséquence soit l'accumulation d'un certain élément, soit une combinaison chimique. Ce sont ces phénomènes qui ont été le moins bien étudiés, et il est très désirable que l'on augmente le nombre des observations.

Parmi ces phénomènes se range l'accumulation du fluor (sous forme de CaF_2) dans le phosphate de calcium. Or j'ai eu l'occasion d'observer non seulement l'accumulation du fluor, mais de plus celle de la chaux, du carbonate et du phosphate de calcium dans un os fossile.

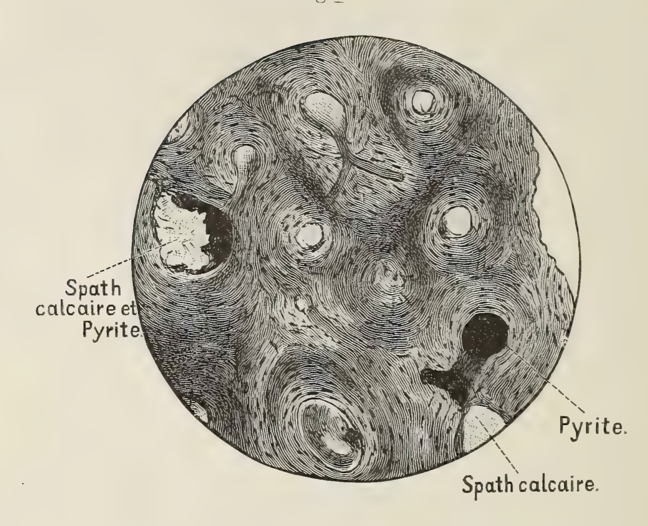
II. Analyse.

L'examen microscopique de plaques minces, coupes transversales et longitudinales, traitées par l'acide chlorhydrique dilué, montra que les lamelles (lamelles de Havers, fondamentales et intersticielles); les cavernes osseuses dans les lamelles (jadis nommées corpuscules osseux), ainsi que les canaux de Havers, sont encore parfaitement discernables (par conséquent la structure complète). Cela est surtout le cas quand la coupe avait été mouillée par de l'alcool, ou traitée peu de temps par l'acide chlorhydrique dilué (figs 1—4).

A la surface externe de l'os, et intimement soudée avec lui, se trouve une croûte dure de $CaCO_3$. Dans la portion compacte de l'os les canaux de Havers sont remplis d'une masse blanche et cristalline de carbonate de calcium. L'acide chlorhydrique dilué fait dégager de ces canaux la plus grand partie des bulles de CO_2 qui s'observent; et les canaux sont vides quand l'action est terminée. La couche externe a une couleur brun *foncé*; beaucoup de canaux sont remplis de pyrite (figs 1 et 2), si bien que la pyrite affecte une forme dendritique. En certains endroits la formation de pyrite s'est propagée jusque dans le tissu.

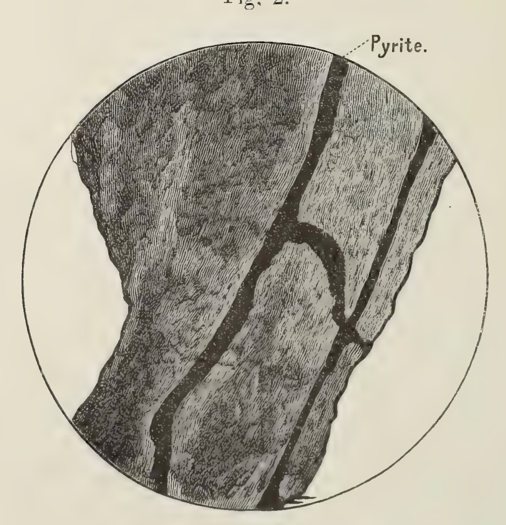
La couche interne de la portion compacte est colorée en brun jaunâtre pâle et se distingue par là de la couche externe; elle est exempte ou presque exempte de pyrite.

Fig. 1.



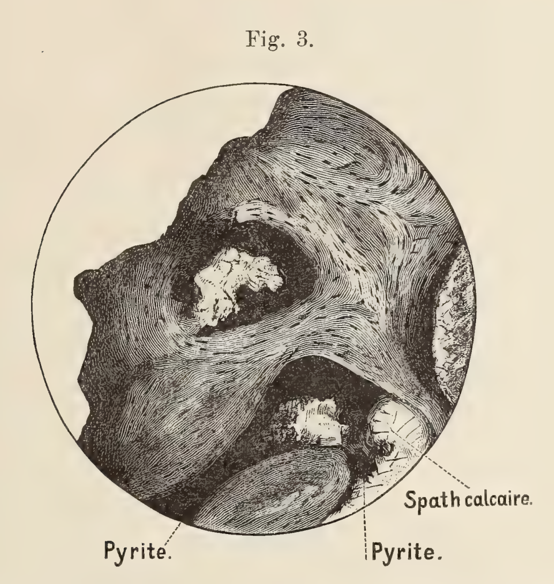
Coupe transv. Portion compacte. Couche externe.

Fig. 2.



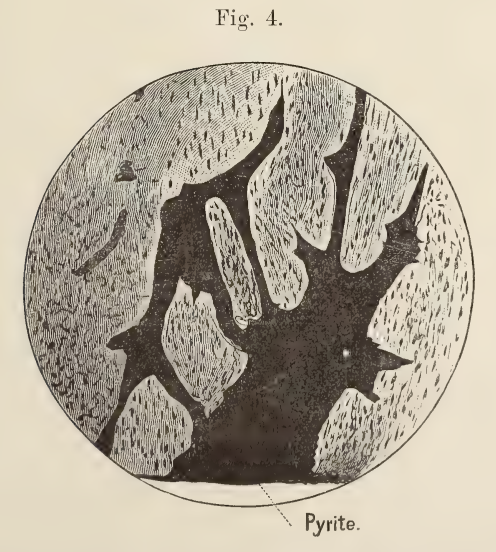
Coupe longitud. Passage de la portion compacte à la portion spongieuse.

Fig. 3.



Coupe transv. Passage de la portion compacte à la portion spongieuse.

Fig. 4.



Coupe longitud. Passage de la portion compacte à la portion spongieuse.

Aux endroits où la portion compacte passe à la portion spongieuse, la pyrite apparaît çà et là. Les cavités sont complètement remplies de spath calcaire et parfois aussi de pyrite (figs 3 et 4). Dans la cavité axiale de la partie spongieuse de l'os, le tissu a disparu en tout ou en partie, et a été remplacé en totalité ou partiellement par de gros cristaux de $CaCO_3$ renfermant à leur tour quelques inclusions de pyrite.

La matière à examiner (*A*) se composait de la substance osseuse brun jaunâtre, compacte, autant que possible débarrassée de la portion spongieuse et des dépôts qui s'y étaient formés. La substance (*B*) n'en était pas tout à fait exempte, ce qui s'accorde avec les résultats de l'analyse; en effet, *B* donne beaucoup plus de carbonate de calcium et de pyrite que *A*. Une troisième portion *C* renfermait peu de pyrite, mais un peu plus de $CaCO_3$ que *A*. Une quatrième portion *D* avait été empruntée à la couche externe brun foncé. Les échantillons *A* et *B* furent soumis à l'extraction par l'eau, suivie de l'action de petites quantités d'acide acétique dilué, jusqu'à ce qu'il ne passât plus rien en solution; puis ils furent traités successivement par l'acide chlorhydrique dilué et l'acide nitrique, et ces extraits furent soumis à l'analyse qualitative. D'autre part, une analyse quantitative aussi exacte que possible était indispensable, pour savoir si, outre le fluorure de calcium, il y aurait encore d'autres substances emmagasinées dans la substance osseuse, et si ces substances se laisseraient distinguer des substances incluses ($CaCO_3$, pyrite). Je me permettrai donc de donner ci-dessous avec quelques détails les méthodes suivies et les nombres obtenus, de sorte que l'on puisse juger du degré d'exactitude atteint (voir l'appendice).

Le tableau suivant renferme les résultats numériques de l'analyse quantitative. Outre les pourcentages, j'y donne aussi les nombres équivalents, comme je l'ai fait déjà depuis de longues années [1]).

---

[1]) Voir „Bodenuntersuchungen in den Niederlanden" (*Landwirthschaftliche Versuchsstationen*, 1866, Bd. 8, pp. 278 et 279). Dans l'analyse de solutions et de mélanges, tels que les eaux naturelles, les liquides organiques, la terre végétale, les minéraux, tous les mélanges isomorphes ou amorphes, etc.; — et en général les mélanges que l'on ne peut séparer par voie mécanique, il me paraît absolument nécessaire de placer à côté des pourcentages les équivalents. Les pourcentages n'ont à vrai dire aucune valeur; ils n'en acquièrent que par les équivalents et par les résultats de l'analyse qualitative et microscopique. Car les calculs qui concluent à l'existence de certains sels d'après ces équivalents sont toujours *arbitraires*,

	A [1]		*B* [1]	
	%	Equivalent	%	Equivalent
P_2O_5	30,30	$128{,}0^{4}$	27,77	$117{,}3^{4}$
F	1,45	$7{,}6^{1}$	1,33*	$7{,}0^{0}$
CO_2	6,11	$27{,}7^{7}$	8,61	$39{,}1^{4}$
SO_3 et Cl	0,0	—	0,0	—
		Total $\mathbf{163}^{4}$		Total $\mathbf{163}^{5}$
K_2O	0,1	$0{,}2^{6}$	0,06	—
CaO	49,14	$175{,}5^{0}$	48,08	$171{,}7^{2}$
MgO	0,31	$1{,}5^{5}$	0,3	$1{,}5^{0}$
MnO	1,28	$3{,}6^{1}$	1,25	$3{,}5^{2}$
Fe_2O_3	0,61	$2{,}2^{8}$	0,65	$2{,}4^{4}$
		Total $\mathbf{183}^{2}$		Total $\mathbf{179}^{5}$
		Plus de base que d'acide $\mathbf{19}^{8}$ éq.		Plus de base que d'acide $\mathbf{15}^{7}$ éq.
FeS_2	0,41		2,55	
Mat. insol.	0,05		0,35	
Mat. org.	± 2,2		± 1,7	
Eau chassée à 110°	4,21		3,7	
Eau chassée à plus haute températ.	± 4,		± 4,	
Total	100,2		$100{,}3^{5}$	
Oxygène à défalquer	0,61		0,56	
	99,6		99,8	

* Calculé d'après la teneur en P_2O_5 dans le même rapport qu'en *A*.

De ces données numériques, considérées en rapport avec les résultats de l'analyse quantitative, on déduit ce qui suit:

Matière organique. La couleur brun jaunâtre de la substance osseuse

---

quand il s'agit d'une solution aqueuse ou autre. Pour les mélanges solides, ils ne peuvent avoir de valeur que si les expériences fournissent des preuves de l'existence de sels déterminés.

[1]) Ces nombres sont des moyennes de deux ou trois dosages (voir l'appendice).

est due à un reste de tissu organique; en effet, elle est encore plus tranchée, à l'examen tant macro- que microscopique, quand on a dissous par l'acide acétique dilué les carbonates et les phosphates de *Ca*, *Mg* et *Mn*, et qu'on a finalement enlevé les dernières portions de phosphate (et tout l'oxyde ferrique) par l'acide chlorhydrique dilué. La quantité de résidu organique est faible. Elle s'élevait, d'après les dosages approximatifs, dans *A* tout au plus à 2,2 %, dans *B* à 1,7 % et dans *C* à 1,6 % (voir ci-dessous p. 268); donc à environ $^1/_{12}$—$^1/_{20}$ de la teneur primitive en substance osseuse organique (voir ci-dessous p. 253). Elle était partiellement soluble dans l'eau, moins soluble dans un acide dilué. Après extraction du carbonate et du phosphate par l'acide acétique et l'acide chlorhydrique, il ne restait pas tout à fait 1 % de substance insoluble de A_1, qui se dissolvait en partie lors du lavage à l'eau, et précipitait de nouveau par l'addition d'un acide dilué. C'est précisément ce que font les matières humiques.

La couleur foncée de la couche externe ne provient pas d'une plus forte teneur en oxyde de fer. L'analyse de cette portion donna 0,4 % Fe_2O_3, tandis que dans la couche interne (*A*) fut trouvé 0,6 %. C'est donc la substance humique qui provoque la différence de teinte. On sait que les matières humiques varient du jaune au rouge, ce qui s'accompagne d'ailleurs d'une différence dans la teneur en *C*, *H* et *O*.

Acide phosphorique. La quantité équivalente de bases surpasse la quantité équivalente d'acides; le phosphate doit donc être devenu plus

	P_2O_5	F_2	CO_2	CaO	MgO	MnO	F_2O_3 †	S	H_2O chassé au-dessous de 110°
A....	30,18	1,43	6,11	48,96	0,23	1,28	0,87	$0,21^7$	4,21
	30,35	1,43	6,2*	49,17	0,24	1,28	0,91	$0,10^6$*	4,27
	30,37	1,47		49,29	0,46				4,47*
B....	27,72		8,53	48,00			2,30	1,36	
	27,82		8,60	48,15			2,40	1,36	
			8,70						
D....								1,95	

* Dans une autre portion A_1.

† La totalité du fer sous forme de Fe_1O_3.

basique que ne le veut l'orthosel tertiaire primitif de l'os. Il est encore incertain si la quantité primitive de phosphate a augmenté par l'absorption du phosphate des eaux du sol; je reviendrai sur cette question dans la suite.

Chaux. Les nombres équivalents montrent que si l'on considère toute la quantité de P_2O_5, F et CO_2 comme présente sous forme de sels de calcium, il reste cependant encore une quantité notable de CaO en excès; en effet:

$$A\ (175^5—163^4)\ 28 = 3{,}39\ \%\ CaO$$
$$B\ (171^7—163^5)\ 28 = 2{,}3\ \%\ CaO.$$

Mais si l'on compte aussi comme phosphates les sels de MgO, MnO et Fe_2O_3, l'excès de base, calculé comme chaux, est:

$$A\ 19{,}5 \times 28 = 5{,}4^6\ \%\ CaO$$
$$B\ 15{,}7 \times 28 = 4{,}4\ \%\ CaO.$$

De telle sorte qu'il a été absorbé non-seulement une certaine quantité de MnO et Fe_2O_3, mais encore une certaine quantité de chaux *à laquelle ne correspond pas suffisamment d'acide.* On ne peut admettre que ces bases seraient combinées aux matières humiques, dont la quantité n'est que d'environ 2 %. Il n'est pas impossible qu'une petite fraction de ces bases soit absorbée par les matières humiques, mais le reste doit être considéré en majeure partie comme appartenant aux phosphates.

Magnésie. On peut la considérer comme un constituant original de l'os (voir ci-dessous p. 254).

Carbonate de calcium. La teneur a considérablement augmenté. Mais on ne saurait déterminer quelle portion de ce carbonate doit être considérée comme remplissant les canaux de Havers (dans l'échantillon *B* aussi la mince partie spongieuse) et combien a remplacé la matière organique. Indubitablement du $CaCO_3$ s'est incorporé aux lamelles (entre les molécules du phosphate).

Fluorure de calcium. La teneur en CaF_2 des os était jadis considérablement exagérée. Tandis que M. Carnot trouve actuellement suivant sa méthode dans les os frais (homme, phoque, boeuf, éléphant), 0,17—0,3 F, M. Gabriel trouve d'après ses recherches très soignées une quan-

tité inférieure à 0,05 % [1]). La quantité de fluor provient donc à peu près complètement du sol. On peut admettre qu'il y a eu métamorphose du $CaCO_3$ en CaF_2 sous l'influence des fluorures alcalins des eaux du sol. Cependant il y a à mon avis encore en jeu une force attractive du phosphate sur le fluorure, qui active cette métamorphose. Le fluorure de calcium doit bien réellement être considéré comme un élément, qui est absorbé dans le phosphate.

Fer et manganèse. Pour déceler la forme sous laquelle le fer et le manganèse sont combinés, des fragments de la matière osseuse compacte, le plus pure possible (*A*), furent choisis, et traités par des portions fréquemment renouvelées d'acide acétique au dixième, jusqu'à ce qu'il ne passât plus en solution que des traces de phosphate. Suivit un traitement par l'acide chlorhydrique dilué, également au dixième. L'analyse de toutes les portions liquides et du résidu montra :

1° que l'oxyde ferreux n'existait qu'à l'état de traces, et que l'acide acétique n'avait dissous qu'une quantité minime, l'acide chlorhydrique au contraire la totalité du fer (sauf la pyrite) sous forme d'oxyde ferrique;

2° que le manganèse [2]) n'existait qu'à l'état d'oxyde manganeux, et était presque entièrement contenu dans les premières portions de l'acide acétique; les dernières n'en renfermaient que des traces;

3° qu'après traitement par l'acide acétique, l'acide chlorhydrique a dissous une petite quantité de chaux, de l'acide phosphorique, et *du fer* sous forme d'oxyde ferrique. Or, en premier lieu, après l'addition d'ammoniaque et de sulfure d'ammonium à cette solution chlorhydrique (qui précipite du phosphate de calcium et du sulfure de fer) il reste encore en solution de l'acide phosphorique, et en second lieu, la teinte jaune de la substance osseuse, traitée par l'acide acétique, n'est pas affaiblie par l'acide chlorhydrique, mais pâlit seulement un peu (au microscope). On peut donc admettre que l'oxyde ferrique est présent sous forme de phosphate ferrique. Il est toutefois douteux si le fer n'a pas été représenté par de l'oxyde ferreux, et s'est oxydé à l'air après l'exhu-

---

[1]) Voir l'exposé critique des anciennes recherches par M. Gabriel et ses recherches propres dans la *Zeitschr. f. physiolog. Chemie.* Bd. 18, 1894, pp. 257—302.

[2]) La présence de manganèse fut recherchée: 1° au moyen de PbO_2 et d'acide nitrique; 2° au moyen d'un hypochlorite alcalin; 3° au moyen du ferrocyanure de potassium.

mation de l'os. En effet, l'absence de SO_3, tandis qu'il y a de la pyrite, montre que les phénomènes réducteurs dominent dans le sol. La couche de lapilli (sous une couche de grès friable), où étaient encastrés les ossements, se trouvait tant aux époques de sécheresse qu'à celles de pluie, au-dessous du niveau des eaux. Mais comme la vivianite ordinaire est un phosphate ferreux, qui se conserve longtemps à l'air, il me paraît assez vraisemblable que l'on pourra admettre la présence de phosphate ferrique dans l'os en question.

Le *manganèse* a été emmagasiné en quantité assez considérable ($1^1/_4\,^0/_0$ MnO), notamment sous forme de MnO. La preuve qu'il n'est pas présent sous forme de carbonate, mais sous forme de phosphate, est plus difficile à donner que pour l'oxyde ferrique. Le manganèse est, il est vrai, dissous par l'acide acétique dilué (voir ci-dessus), mais: 1° le phosphate de manganèse y est soluble; 2° l'acide a dissous encore un peu de manganèse, après que le dégagement d'anhydride carbonique a cessé; 3° je n'ai pu déceler qu'une faible quantité de manganèse dans les dépôts de carbonate de calcium qui remplissent la cavité axiale de l'os; 4° on trouve dans la nature des apatites de manganèse. Tout cela rend extrêmement probable, que le manganèse n'est pas déposé ici sous forme de carbonate dans les os, ou l'est tout au plus en faible quantité; il est bien plutôt présent sous forme de phosphate manganeux.

Pyrite et substance insoluble. La pyrite appartient, avec une portion du $CaCO_3$, aux inclusions. La pyrite est insoluble dans les acides dilués; elle persiste donc sous forme de masses dendritiques après l'extraction par les acides dilués, avec la matière organique et une très petite quantité de particules de silicates. Cette dernière quantité n'était que de $0{,}05\,^0/_0$ dans l'échantillon *A*, de $0{,}35\,^0/_0$ dans l'échantillon *B*. Le dosage du fer et du soufre dans la matière initiale et dans la pyrite restant après l'extraction par les acides dilués vient confirmer que les sulfates font défaut, et qu'il y a encore une certaine quantité d'oxyde ferrique dans la portion soluble dans les acides (voir l'appendice p. 267).

Chlorures et sulfates. Ne se rencontrent qu'à l'état de traces insignifiantes.

Potasse. La faible proportion de $0{,}1\,^0/_0$ peut être tout aussi bien contenue dans le phosphate que dans la matière humique. Celle-ci en effet absorbe avidement les alcalis en solution ou sous forme de carbonates alcalins. C'est pourquoi je n'ai pas tenu compte de la potasse dans le calcul du phosphate.

Soude. La soude ne se laisse déceler que microchimiquement dans l'extrait par l'eau chaude.

Eau. La quantité d'eau chassée au-dessus de 110°, ne se laisse déterminer qu'approximativement par la perte de poids à la calcination (voir pour les détails l'appendice p. 268).

Les analyses de *A* et *B* décèlent (abstraction faite de l'eau) un déficit de 4,4 et 4,2 %, tandis que les calculs d'après les résultats des dosages donnent un nombre situé entre 3,5 et 4,5. Seulement 2 % environ sont chassés, à la calcination au rouge dans le tube à analyses élémentaires; le reste disparaît quand on continue de chauffer longtemps et fort, et surtout à la flamme du chalumeau; une dernière perte fut constatée lors de la calcination dans la flamme de chalumeau, après que la matière eût été mélangée de silice.

J'ai donc trouvé pour les os fossiles, ce que récemment M. GABRIEL avait constaté pour les os frais, que les dernières portions d'eau ne sont chassées qu'à très haute température [1]).

Cette eau ne peut être une partie constituante du carbonate de calcium ou de la pyrite. Elle doit donc être combinée au phosphate, et en partie si lâchement combinée, qu'elle est en équilibre avec la tension de la vapeur d'eau qui la surmonte; d'autre part si fortement combinée, qu'elle ne peut être chassée que si l'on fait croître constamment la température. Il ne peut à coup sûr être question ici ni d'eau hygroscopiquement retenue (dans le sens jadis attaché à cette expression), ni d'eau de cristallisation, ni d'eau d'hydratation, etc.; il s'agit uniquement de l'eau généralement retenue par les substances amorphes (ou colloïdes).

A mon avis, l'eau est d'autant plus fortement combinée, que la quantité diminue, et que la substance est portée à une température plus élevée. Cela me paraît être une conséquence de la condensation particulaire que la température y provoque [2]). Je compte revenir là-dessus plus tard.

---

[1]) *Zeitschr. physiol. Chem.* Bd. 18, 1894. p. 257. Voir à ce sujet plus bas (Appendice pp. 268—269).

[2]) P. ex. chez Al_2O_3, SnO_2, Fe_2O_3, Cr_2O_3 etc. (*Rec. des Trav. chim. des Pays-Bas.* 1889. pp. 77, 83, 96, 111 et 118).

III. Composition de l'os.

Il résulte des analyses précédentes et des considérations auxquelles elles ont donné lieu qu'il n'est pas recommandable de calculer la composition centésimale par la voie ordinaire, faisant figurer les sels $P_2O_5.3\,CaO$, $P_2O_5.3\,MgO$, $P_2O_5.3\,MnO$, $P_2O_5.Fe_2O_3$, à côté de $CaCO_3$, CaO, CaF_2, etc. Mais comme il est extrêmement probable que le phosphate a absorbé, outre CaF_2, des oxydes basiques, et que l'anhydride carbonique est combiné à de la chaux, il vaut mieux calculer la composition centésimale comme il a été fait dans le tableau suivant. Il importe de ne pas perdre de vue que la quantité de $CaCO_3$ incluse dans les canaux de Havers ne peut être dosée; mais il est certain qu'elle ne constitue que la plus faible portion de la quantité trouvée dans la substance compacte pure.

		A	*B*	*D*
Inclusions	FeS_2	0,41	2,55	3,43
	Matière insoluble	0,05	0,35	
Partiellement en inclusion, partiellement en combinaison avec les particules de phosphate	$CaCO_3$	13,88	19,55	
Autres éléments minéraux de la matière osseuse	Phosphate	71,83	65,23	
	CaF_2	2,97	2,73	
Résidu organique et eau	Matière organ.	±2,24	1,7	
	Eau fortement combinée	±4	±4	
	Eau chassée à 110°	4,21	3,7	
		99,6	99,8	

Le phosphate a la composition suivante [1]):

$$\text{Dans } A \ldots\ldots [P_2O_5(CaO)^3]^3 \,.\, 0{,}53\ CaF_2 \,.\, 1{,}36\ \left|\begin{array}{l} CaO. \\ Mg \\ Mn \\ Fe^2/_3 \end{array}\right|$$

$$\text{Dans } B \ldots\ldots [P_2O_5(CaO)^3]^3 \,.\, 0{,}54\ CaF_2 \,.\, 1{,}19^6\ \left|\begin{array}{l} CaO, \\ Mg \\ Mn \\ Fe^2/_3 \end{array}\right|$$

Les quantités moléculaires des monoxydes s'élèvent à:

A	*B*
0,85 CaO	0,63 CaO
0,11 MgO	$0{,}11^5$ MgO
0,25 MnO	0,27 MnO
0,15 $(^2/_3\, Fe_2O_3)$	0,18 $(^2/_3\, Fe_2O_3)$
1,36	$1{,}19^5$

Le phosphate a donc la même composition dans les échantillons A et B. *B* renferme plus de $CaCO_3$ et de FeS_2. De plus, on peut encore y rapporter une certaine quantité d'eau basique, mais la quantité réelle est inconnue. La totalité de l'eau, rapportée à 1 mol. de phosphate, s'élève à:

---

[1]) Cette formule a été calculée pour *A* de la manière suivante (comme aussi pour *B*):

	Eq.	Mol.	Rapporté à 3 mol. P_2O_5
P_2O_5	128,04	21,34	3,00 P_2O_5
CaO[75,50—(7,61 F + 27,77 CO_2)] Eq.=	140,12	70,06	$9{,}84^9$ CaO
MgO.	1,55	$0{,}77^5$	$0{,}10^9$ MgO
MnO	3,61	$1{,}80^2$	0,25 MnO
Fe_2O_3	2,28	0,76	0,16 $\frac{Fe_2O_3}{3}$
CaF_2	7,61	$3{,}80^5$	$0{,}53^2$ CaF_2

	A	*B*
Enlevée à 15° dans l'exsiccateur	± 2,4 mol.	$\pm 3,1^5$
Chassée à 110°	0,8 „	
Chassée au-dessus de 110°	3	3

Il y a donc environ 3 % d'eau lâchement absorbée, et au moins 3 mol. d'eau plus fortement retenue. Les 2 % de matière organique ne peuvent retenir qu'une petite portion de cette eau. Celle-ci doit donc être en majorité absorbée par le phosphate.

Si l'on admettait (ce qui toutefois est peu probable, voir p. 245) que le manganèse est en tout ou en partie sous forme de carbonate, les nombres 1,36 et $1,19^5$ dans la formule précédente resteraient tels qu'ils sont. En effet, la quantité équivalente de chaux doit dans ce cas être augmentée de la même quantité dont le manganèse diminue dans le phosphate [1]).

Il est digne de remarque que l'acide acétique dilué froid ne dissout que très lentement le phosphate, et que celui-ci révèle encore la même composition *basique*, après dissolution de la plus grande partie. Quand la substance eût été soumise à une extraction répétée par l'acide acétique dilué, jusqu'à ce qu'il restât encore environ 1/5 du phosphate, ce résidu renfermait 6,31 % P_2O_5, 8,52 % CaO et 0,4 % Fe_2O_3 (avec une trace de manganèse), sous forme soluble dans l'acide chlorhydrique (rapporté à la quantité initiale). La composition du phosphate était donc :

$$[P_2O_5 \, . \, 3\, CaO]^3 \left\{ \begin{array}{l} 1{,}26\ CaO \\ 0{,}15\ Fe_2O_3, \end{array} \right.$$

formule peu différente de la précédente.

[1]) Il en est de même de la magnésie. Si l'on calcule le fer comme Fe_2O_3 libre, ce qui toutefois n'est guère admissible, la quantité d'oxyde basique serait un peu plus petite : 1,20 et 1,01.

IV. Modifications subies par les os.

a. Constituants surajoutés.

M. Dubois m'a fait remarquer que les os fossiles découverts dans la couche tertiaire ci-dessus mentionnée possèdent une densité supérieure à celle des os frais, et qu'on peut ainsi calculer de combien la teneur primitive en chacun des constituants a augmenté ou diminué. Il a eu la bonté de me communiquer les nombres suivants:

					Densité.	
1.	Portion compacte de l'humérus frais d'un Bubalus adulte [1])				$2{,}0^{4}$	séché à l'air.
2.	id.	id.	fossile		2,7	
2.	id.	id.	d'un tibia fossile de Stegodon		$2{,}3^{5}$	

Le Bubalus fossile n'est qu'une variété de l'espèce encore vivant actuellement à Java. Le Stegodon fossile était probablement un individu pas tout à fait adulte. M. Dubois a récolté les fragments les plus purs de la substance compacte, exempts de pyrite et d'inclusions, pour procéder aux déterminations de densité [2]).

Dans mes recherches sur la substance compacte de l'os de Stegodon analysé, je trouvai dans deux déterminations un poids spécifique de 2,2. La densité des os frais n'a été que rarement déterminée: on rapporte généralement 1,8—2,0. Aeby [3]) trouva pour le boeuf, le cheval, le singe 2,05 environ, pour l'homme 1,9—1,96. Je n'ai pas pu rencontrer d'autres déterminations. Seul Sharples [4]) donne 2,07 pour l'os frais d'un Manatus australis (lamantin) et $2{,}8^{3}$ pour un os fossile. Göbel [5]) donne 2,18 et 2,21 pour un os fossile de Rhytina Stelleri [6]). Les nombres de Sharples sont presque les mêmes que ceux donnés par M. Dubois pour le Bubalus. Le calcul employé ci-dessus, en partant du poids spécifique, n'a de valeur que si l'os fossile ne subit aucune contraction dans la décomposition graduelle de l'osséine et l'absorption de sels calcaires. Or ceci n'a jamais été observé. La structure anatomique

---

[1]) Buffle, espèce javanaise de Bubalus.

[2]) Déterminée au moyen de la balance de Westphal. Les fragments pesaient 8,61 et 10,27 gr. et furent recouverts d'une mince couche de vernis.

[3]) *Centralbl. Med. Wiss.* 1871. Bd. 9. pp. 210, 561 et 1098.

[4]) *Amer. Journ.* [*Sill.*] [3]. 1871. Vol. 1. p. 168.

[5]) *Journ. pr. Chem.* Bd. 86, 1862. p. 318.

[6]) Un cétacé herbivore éteint depuis le siècle dernier.

reste la même (voir p. 237). Les paléontologues et les géologues ont toujours admis que les os fossiles conservent inaltérées leurs dimensions et leur forme. Chez les os humains fossiles et diluviaux il en a toujours été ainsi, de telle sorte que l'on semble avoir le droit de baser le calcul des constituants surajoutés sur le poids spécifique.

La porosité de la substance compacte dans les os dont nous nous occupons est faible, et ne dépasse pas $^1/_{12}$ du volume. L'espace non occupé par le tissu d'osséine est rempli par les sels de calcium; ce qui explique donc suffisamment l'augmentation du poids spécifique, atteignant 2,7 chez le Bubalus adulte (correspondant à l'observation de SHARPLES chez le lamantin), et 2,2—2,3 chez le Stegodon probablement encore en voie de croissance. Le poids spécifique de l'osséine est inférieur à celui de $CaCO_3$ (2,7—2,9) et de $Ca_3\ P_2O_8$ (3,2).

La composition des os, même quand on ne considère que les os longs, diffère suivant l'âge chez un grand nombre d'aminaux, pour ce qui concerne la teneur en matière organique, en eau, en carbonate de calcium et en phosphate de calcium. De plus les analyses ne se rapportent le plus souvent qu'aux cendres, et leur exactitude laisse à désirer, surtout celle des dosages de la matière organique et de l'anhydride carbonique. Quant au dosage de l'eau, il ne mérite guère de confiance. On peut toutefois admettre des valeurs maximum, minimum, et moyenne respectivement de 32, 28, $30\,^0/_0$ d'osséine. Dans le tableau suivant, l'analyse des cendres d'un os d'éléphant, faite par M. CARNOT [1]), a été rapportée

	[1]) CARNOT, *Compt. rend.* 1892, T. 114, 1189.			[2]) GABRIEL *Zeitschr. physiol. Chem.* 1893, Bd. 18, 281.		
	Eléphant	Homme	Boeuf	Homme	Boeuf	Oie
$Ca_3P_2O_8$	90,—	87,45	85,72	77,5	79,06	80,08
$Mg_3P_2O_8$	1,96	1,57	1,53	1,69	2,30	2,78
$CaCO_3$	7,27	10,18	11,96	15,30	11,5	9,34
CaF_2	0,47	0,35	0,45	<0,1	<0,1	<0,1
$CaCl_2$	0,20	0,23	0,30	—	—	—
Fe_2O_3	0,15	0,10	0,13	—	—	—
Alcalis et trace de chlore				1,37	1,31	1,30
CaO				1,89	2,00	2,38
H_2O				2,46	2,33	3,05
	100,05	99,88	100,09	98,2	98,5	98,93

respectivement à 32 et à 28 % de matière organique. On trouve en regard une des analyses de M. Gabriel [2]) (calculée pour 30 % de matière organique, et une composition moyenne des os [1]).

	I.	II.	III.	IV.
	Fémur d'un éléphant (Carnot)		Boeuf (Gabriel)	Composition moyenne
Mat. organ. . . .	32,—	28,—	30,—	30,—
$Ca_3P_2O_8$	61,2	64,8	56,—	61,—
$Mg_3P_2O_8$	$1,3^3$	$1,4^1$	1,9	1^3
$CaCO_3$	$4,9^4$	$5,2^3$	6,5	7^2
Autres constituants	$0,5^3$	$0,5^6$	5,6	0^5
	100,—	100,—	100,—	100,—
Quantité de P_2O_5	$28,7^2$	3,04	$26,7^3$	$28,6^7$

Admettant 2,0 pour la densité initiale de l'os de Stegodon et 2,2 à l'état fossile, nous voyons que le poids d'un même volume est devenu 1,1 au lieu de 1. M. Dubois avait trouvé 1,15, et chez le Bubalus 1,35. Dans le premier cas (densité 1,1) et dans l'hypothèse où la substance organique a disparu sauf un reste de 2,5 %, on a :

[1]) J'ai à cet effet fait usage des analyses de Frerichs, Zalesky, von Bibra, Hoppe-Seyler, Milne-Edwards, Schützenberger, Aeby, etc.

	I.	II.	III.	IV.
Reste % des constituants initiaux	70^5	74^5	72^5	72^5
Eléments surajoutés. . . .	39^5	35^5	37^5	37^5
	110	110	110	110

D'où résulte pour la composition centésimale;

	I.	II.	III.	IV.	Analyse os Stegodon (*A*) (p. 238)	Ajouté ou disparu
Mat. organ. .	$2,2^4$	$2,2^4$	$2,2^4$	$2,2^4$	$2,2^4$	—28
$Ca_3P_2O_8$ . . .	$55,6^5$	$58,9^1$	50,9	$55,4^6$	65,3	+ 6^5 à 14
$Mg_3P_2O_8$. . .	$1,2^1$	$1,2^8$	$1,7^5$	1,2	$0,6^7$	—0,5
$CaCO_3$	4,5	$4,7^5$	$5,9^1$	$6,5^4$	$13,8^5$	+7 à 9
CaO	—	—	$1,8^2$	—	$3,8^1$	+2 à 4
Autres constituants . . .	$0,4^8$	$0,5^1$	3,2*	$0,4^6$	$14,1^3$	+ { 3,0 CaF_2; 1,3 MnO; 0,6 Fe_2O_3; 0,4 FeS_2
Ajouté	$35,9^2$	$32,3^1$	$34,1^8$	34,1	—	
	100,—	100,—	100,—	100,—	100,—	
P_2O_5	$26,1^4$	$27,6^7$	$24,2^3$	$26,0^8$	30,3	+2,7 à 6

* Eau et alcalis trouvés par M. GABRIEL.

Les analyses plus anciennes des os fossiles ne permettent pas de faire ce calcul, parce que les données indispensables font défaut. Seule l'ana-

lyse de M. SHARPLES [1]) permet un pareil calcul et indique un accroissement sensible, de 12,9 % P_2O_5 [2]).

Il est à désirer que nous disposions d'un plus grand nombre d'analyses d'os fossiles de différentes périodes géologiques pour que l'absorption d'acide phosphorique soit mise hors de doute.

On déduit donc du poids spécifique et des résultats de l'analyse, pour la substance compacte *A* de l'os, que les constituants suivants ont été empruntés au milieu ambiant (voir la dernière colonne du tableau précédent) :

2^7—6% P_2O_5 = 6^5 — 14% $Ca_3P_2O_8$ . . . en moyenne 10%
7—9% carbonate de calcium. . . . . en moyenne 8%
2—4% de chaux. en moyenne 3%
3 % de fluorure de calcium
2 % d'oxyde de fer et d'oxyde de manganèse.

La magnésie au contraire a diminué de moitié. Dans la substance *B*

---

1)	Os frais de Manatus		Os fossile de Manatus	
	Poids spéc. 2,07		Poids spéc. 2,83	
	Composition	Calcul sur 2,7% mat. organ. et poids spéc. de 2,83	Composition	Augmentat. dans l'os fossile
Mat. organ. et eau . .	36,7	2,7	$2,6^7$	—
$Ca_3P_2O_8$	$58,1^6$	42,1	62,4	20,3
$CaCO_3$.	$4,5^2$	3,3	$26,4^7$	23,2
$Fe_2P_2O_8$.	—	—	7,6	7,6
SiO_2	—	—	0,34	—
	$99,3^8$	—	99,5	—
P_2O_5	26,64	19,58	32,17	12,9

2) Dans l'analyse d'un os fossile de Rhytina Stelleri GÖBEL a trouvé un poids spécifique de 2,2, mais cependant l'analyse n'indique qu'une faible modification dans la proportion des constituants comparée à la composition moyenne des os frais.

il s'est déposé encore plus de carbonate de calcium et une quantité de pyrite de 2,55 %; en *D* il y a 3,5 % de pyrite. Tenant compte de ce que: 1° dans les analyses I—IV il faut sans nul doute encore ajouter quelques centièmes d'eau, ce qui abaisse un peu les rapports numériques; 2°. qu'une teneur de 32 % de matière organique est bien plus probable que 28 %; on verra que la moyenne ci-dessus n'est certainement pas exagérée [1]). Pour un poids spécifique de $2{,}3^5$ (DUBOIS), l'augmentation peut être de 3^8—7 P_2O_5 = 9—16^6 $Ca_3P_2O_8$.

Il a donc été absorbé, non seulement du carbonate, mais encore du phosphate, et nous pouvons admettre que non seulement les canalicules se sont remplis de $CaCO_3$, mais 1° que les particules d'osséine des lamelles sont remplacées par un mélange de $Ca_3P_2O_8$, $CaCO_3$, CaF_2, CaO, 2°. que la moitié du $Mg_3P_2O_8$ a été métamorphosé en $Ca_3P_2O_8$ (ou en $Mn_3P_2O_8$) et qu'il s'est formé en outre $Fe_2P_2O_8$ et $Mn_3P_2O_8$.

b. Dépôts et décompositions.

Les résultats de l'analyse concordent en partie avec ceux des recherches plus anciennes sur les os fossiles [2]), et nous fournissent en outre quelques aperçus nouveaux.

---

[1]) Même quand on admet une faible teneur en osséine et en eau (28%) et une très forte teneur en P_2O_5 (90% dans l'os d'éléphant — CARNOT —), on peut encore calculer qu'il y a une augmentation de 3% P_2O_5 environ.

[2]) Les modifications qu'ont révélées jusqu'à présent les analyses des os sont les suivantes: 1° diminution de la substance organique, ce qui dépend en général de l'âge géologique; 2° diminution de la magnésie; 3° diminution ou augmentation du carbonate de calcium; 4° absorption de CaF_2; 5° absorption dans certains cas de Fe_2O_3, MnO, Na_2O, sulfates, SiO_2. La plupart des analyses semblent être incomplètes pour ce qui concerne les constituants cités au 5°. La pyrite n'y figure pas et on n'a pas remarqué l'augmentation du phosphate de calcium. AEBY dit que dans les os des dépôts lacustres $FeCO_3$ et $MnCO_3$ sont emmagasinés par une métamorphose du $CaCO_3$, et qu'une portion du phosphate de calcium est transformée en vivianite. Le CaF_2, d'après le même auteur, a pris naissance aux dépens du $CaCO_3$ sous l'action des fluorures dissous. Quant à l'augmentation ou la diminution du $CaCO_3$ dans les os fossiles, elle paraît ne pas seulement dépendre des conditions du sol, mais aussi de l'âge de la couche. AEBY observa jusqu'une diminution de 1% chez les os des dépôts lacustres. De même WIBEL (*Ber. deutsch. chem. Ges.* Bd. 7, 1874, p. 23). DELESSE (*Compt. rend.* T. 52, 1861, p. 729), remarque que le $CaCO_3$ a diminué

L'osséine des os a disparu à un résidu humique près d'environ 2—2,5 %. Les canaux de Havers et les cavités qui ont pris naissance dans la partie spongieuse de l'os sont remplis de $CaCO_3$ cristallin; c'est pourquoi la substance *A* renferme près de 6 % de plus que *B*. L'espace libre formé dans les lamelles de la portion compacte par disparition de la substance organique a été comblé, si les calculs de la p. 253 sont admis comme exacts, par du phosphate de calcium surajouté et de la chaux, de telle sorte que le poids spécifique s'est élevé jusque 2,2—2,3.

Par un processus de réduction bien connu il s'est formé de la pyrite dans les canalicules du tissu [1]), savoir: 1° dans la couche externe de la portion compacte jusqu'à une certaine profondeur; 2° dans la transition au tissu spongieux; 3° dans les cavités de la moelle. La couche moyenne de la portion compacte est encore exempte ou presque exempte de pyrite.

Les métamorphoses qui ont eu lieu sont les suivantes: 1°. une décomposition d'environ 3 % $CaCO_3$, par les fluorures des eaux d'infiltration, avec formation de CaF_2, qui sans le moindre doute est combiné d'une manière particulière au phosphate; 2°. une décomposition d'une petite quantité de phosphate de magnésium — et d'une certaine quantité de phosphate de calcium — par les sels manganiques et ferriques des eaux d'infiltration, avec formation de $Mn_3P_2O_8$ et $Fe_3P_2O_8$. La magnésie est par là diminuée; mais chose remarquable, elle n'est pas empruntée aux eaux du sol. Finalement il y a encore une quantité assez forte de chaux absorbée, sans substitution, par le phosphate, car les bases l'emportent dans *A* sur les acides d'environ $^1/_8$ de leur teneur (dans *B* d'environ $^1/_{10}$); sur 1 molécule de phosphate il y a presque $^1/_2$ molécule de base en excès. Ce dernier phénomène réclame cependant un examen plus détaillé, attendu que récemment a été de nouveau mise à l'ordre du jour la question, si le phosphate n'est pas déjà basique dans les os frais.

---

dans les dépôts les plus récents (quaternaires), mais augmenté dans les dépôts plus anciens. Il déduit l'âge des os de leur teneur en azote, qui a d'après lui complètement disparu des os prétertiaires.

[1]) Voir pour la présence et la formation de pyrite et de soufre dans le sol tourbeux mon travail dans les mémoires de l'Académie royale des sciences d'Amsterdam, 1886. pp. 50—67.

Dans les recherches plus anciennes, dont seulement la minorité s'adresse aux os non calcinés, il n'a jamais été question d'un excès de base dans les os frais. Cependant en 1894 M. GABRIEL a déduit cet état de choses d'analyses très exactes [1]). L'excès de base s'élève à $^1/_{20}$—$^1/_{15}$ d'équivalent, ce qui correspond à une proportion de 3 °/$_0$ de chaux; si bien que la composition du phosphate est exprimée par la formule $(Ca_3P_2O_8)_5 . Ca(OH)_2 \pm 2 H_2O$. M. GABRIEL a appliqué une nouvelle méthode pour débarrasser complètement les os d'osséine, notamment en les chauffant à 150° dans la glycérine renfermant 2,5 °/$_0$ de potasse. L'anhydride carbonique toutefois n'a pas été déterminé dans l'os primitif, mais après le traitement susdit. Il reste donc quelque peu douteux, si la potasse a enlevé un peu d'acide à l'os. Il importe également de remarquer que M. GABRIEL a trouvé plus d'alcalis dans les os que ne l'ont révélé les observations anciennes [2]).

Il est donc très à désirer que l'on fasse des dosages nouveaux de l'acide carbonique et du rapport entre les acides et les bases dans les *os frais.*

Dans les os *fossiles*, c'est AEBY qui le premier constata un excès de chaux, notamment 4,28 °/$_0$ CaO dans un os humain, renfermant

---

[1]) *Zeitschr. physiolog. chem.* Bd. 18. 1898. pp. 257—304.

[2]) M. GABRIEL a trouvé 1,0—1,1% Na_2O et 0,2—0,3 de potasse (± 4 éq.), malgré que la fine poudre d'os eût été extraite au préalable par l'eau, l'alcool et l'éther. Dans la formule précédente du phosphate une portion de la chaux a pour cette raison été remplacée par Na_2O et K_2O. Le calcul donne:

Equivalent	*Homme:* humérus	*Boeuf:* tibia	*Oie:* tous les os
Bases.	191^1	192^3	192^5
Acides	181^4	181^3	180
Différence.	9^7	11	12^5

Se peut-il que le phosphate ait absorbé un peu de potasse de la glycérine potassique et l'ait retenue malgré les lavages?

encore la moitié de sa substance organique, et 5,27 °/o dans une mâchoire, complètement purgée de substance organique (des cités lacustres de la Suisse). On ne peut rien déduire de certain des autres analyses d'os non calcinés [1]). Cependant les dosages d'Aeby et les miens mon-

[1]) Aeby a déterminé avec raison l'anhydride carbonique dans la substance non calcinée. Quant aux autres analyses d'os fossiles, v. Bibra (*Chem. Unters. d. Knochen des Menschen u. d. Wirbelthiere.* Schweinfurth, 1844), qui détermina également l'anhydride carbonique dans les os non calcinés assure jamais n'avoir observé de déficit d'acide dans ses nombreuses analyses (l. c. p. 97). Comme l'auteur a rapporté à 100 tous ses résultats numériques, tant pour les os frais que pour les os fossiles, ils échappent à tout contrôle. Frémy (*Ann. Chim. Phys.* T. 43, 1855, p. 88), qui ne communique que les nombres calculés pour les sels, n'a pas observé de déficit dans ses analyses d'os fossiles de rhinocéros, d'hyène et d'ours, mais ses analyses ne sont pas très exactes. Sharples (voir ci-dessus) ne calcule pas séparément les acides et les bases; de même Garnier dans l'Encyclopédie de Frémy pour les analyses de l'humérus et du fémur d'Ursus spelaeus par Krocker et Gautier (*Chimie physiol. Liquides et tissus.* T. 9, p. 606). L'analyse des cendres d'une vertèbre de baleine fossile, le Zeuglodon (Baumert, *Journ. pr. Chem.* Bd. 54, p. 363, 1851), donna un excès de base. Lehmann (ibid) au contraire obtient un excès d'acide dans la côte d'un Hydrarchos fossile, mais il est certain que la teneur en fluor (8,05) était beaucoup trop forte. Les analyses des os d'Archaiotherium et Palaiotherium du Nebraska (*Sillim. Journ.* [2], vol. 16, 1854, p. 16) faites par Greene ne donnèrent pas d'excès, mais chez le Titanotherium un excès d'acide. Claus (*Journ. f. prakt. chem.* Bd. 46, 1852, p. 262) analysa un os dont la substance organique avait complètement disparu, et trouva un excès considérable en base:

Equivalent	Claus	Greene			Baumert	Lehmann
Bases	205^{3}	177,4	184,4	183,2	194	197
Acides. . . .	179^{8}	186,1	184,3	183,2	177	206
Différence . .	+ 25^{5}	— 8,7	—	—	+ 17	— 9
subst. org. %	0 °/o	2,5	2,66	3,2	6 °/o	3 — 4 °/o

Les analyses anciennes ne tranchent donc pas la question.

trent que cet excès de chaux (ou en général de base) se rencontre dans les os fossiles. Quand même l'analyse de M. GABRIEL serait corroborée par de nouveaux dosages d'os frais, il n'en est pas moins vrai que la quantité de base en excès dans les os fossiles de Stegodon est bien supérieure à cequ'elle est dans les os frais.

V. NATURE CHIMIQUE DE PHOSPHATE.

De quelle nature est le phosphate de la partie compacte de l'os, pure et exempte de toute inclusion, qui partiellement métamorphosé en phosphate de manganèse et de fer, a absorbé CaF_2 et $CaCO_3$? Quelle est la composition chimique que l'on doit assigner à ce mélange?

On pourrait croire qu'il y a eu transformation lente en apatite.

Quelle doit donc être la nature de cette combinaison?

On trouve dans la nature des cristaux d'apatite dans lesquels une portion du fluor est remplacée par du chlore. C'est ce que M. CARNOT à pu confirmer récemment dans l'analyse des cristaux de trois gisements divers [1]). Il ne trouva pas d'excès de chaux, mais bien MgO et FeO dans un des cristaux (Odegarden en Norvège), FeO dans un deuxième (Knappenwand en Tirol), qui y avaient remplacé de la chaux. De plus M. VÖLCKER [2]) a analysé des cristaux d'apatite du Canada et de Norvège renfermant un excès de chaux (1,7—5 °/₀), mais en proportion telle que la quantité équivalente de CaF_2, $CaCl_2$ et CaO correspond en tout à 1 mol. CaF_2 pour 3 $(P_2O_5 . 3\,CaO)$.

M. CARNOT lui-même a analysé deux apatites du Canada, et une apatite des Etats-Unis, dans lesquelles le total équivalent de fluor, de

---

[1]) *Compt. rend.* T. 122, 1896. p. 1375.

[2]) *Ber. deutsch. chem. Ges.* Bd. 16, 1883. p. 2460. Les cristaux n'étaient pas complètement exempts de substances étrangères (inclusions), car ils renfermaient une forte quantité de carbonate et de sulfate de calcium, de l'alumine et des constituants insolubles. Il est encore douteux si l'oxyde ferrique doit être attribué au phosphate ou aux inclusions; mais ce qui reste établi, c'est que 1,7 à 5 °/₀ de CaO ne peuvent être combinés à un acide.

chlore et d'anhydride carbonique s'élève à 1 mol. sur 3 mol. $P_2O_5 . 3(CaO)$ [1]).

Dans l'apatite le F_2 peut être représenté par Cl_2, par O, et d'après M. Carnot aussi par CO_3.

Ce fait a un grand intérêt et semble admissible, d'autant plus que dans la triploïdite, un minéral de la même forme cristalline et de la même formule que la wagnérite et la triplite, on a vu parfois le F remplacé par OH (Brush et Dana) [2]).

Wagnérite	$P_2O_5(MgO)^3 . MgF_2$	ou $PO_4Mg . MgF$
Triplite	$P_2O_5 . (FeO)^3 . FeF_2$	ou $PO_4Fe . FeF$
	$\lvert Mn \rvert$ $\lvert Mn \rvert$	$\lvert Mn \rvert$ $\lvert Mn \rvert$
Triploïdite	$P_2O_5 . (MnO)^3\ MnOH_2O$	ou $PO_4Mn . MnOH$
	$\lvert Fe \rvert$ $\lvert Fe \rvert$	$\lvert Fe \rvert$ $\lvert Fe \rvert$
Sarcinite	$As_2O_5 . (MnO)^3 . MnO . H_2O$	ou $AsO_4Mn . MnOH$

Les observations opposées par M. Weybull [3]) à l'hypothèse de Völcker ne me semblent guère concluantes [4]). D'ailleurs, les analyses

---

[1]) *Compt. rend.* T. 122, p. 1375.

[2]) *Tabell. Uebersicht der Mineralien* de Groth (Braunschweig, 1889. 3 Aufl.). Je préfère écrire entre crochets sous la formule les éléments qui remplacent en partie sous une modification isomorphe les éléments du minéral (voir ci-dessus p. 245). Groth et d'autres les écrivent dans la formule même, ce qui permet beaucoup moins bien d'embrasser celle-ci.

[3]) *Ber. deutsch. chem. Ges.* Bd. 20, 1887. p. 1525.

[4]) M. Weybull fait remarquer: 1° que des inclusions peuvent se rencontrer dans les cristaux, et 2° que l'apatite, surtout l'apatite chlorée, sont facilement attaquées par l'eau et peuvent perdre $CaCl_2$ et absorber $CaCO_3$ et du silicate de calcium. Il croit donc l'hypothèse de Völcker assez improbable. Cependant l'auteur ne tient pas compte de ce que les acides font défaut, qui devraient neutraliser la chaux, dont la teneur est de 1,7—5% (abstraction faite de la petite quantité de chaux qui correspond aux quantités trouvées de CO_2 et SO_3). Il reste encore douteux si le fer (0,2—1,6%) appartient au phosphate ou aux inclusions. L'alumine trouvée et le centième environ de matières insolubles doivent être sans le moindre doute attribués aux inclusions. Si la formule $(Ca_3P_2O_8)^3.CaF_2$ est trop étroite, dit M. Weybull, on pourrait avec Groth admettre une formule $Ca_5 \begin{cases} O_9(PO_3)^3, \\ F \\ \lvert Cl \rvert \\ \lvert OH \rvert \end{cases}$

de diverses apatites montrent que dans le phosphate une petite fraction de chaux peut être remplacée par de la magnésie, de l'oxyde manganeux, de l'oxyde ferreux ou ferrique. Ces éléments peuvent donc dans certaines limites (mal définies) constituer *des particules isomorphes dans un même cristal* [1]).

Dans tous ces cas toutefois la substance cristalline possède la même formule: sur 3 mol. de phosphate une molécule de fluorure (resp. de chlorure, d'oxyde ou d'hydroxyde). Chaque particule consiste en une combinaison chimique dans un rapport moléculaire simple.

Le complexe amorphe dont se compose la substance compacte des os fossiles ne peut donc être exprimée par une formule chimique. A mon avis il n'y a pas encore ici formation d'une combinaison chimique (de l'apatite), mais on a affaire (outre à une substitution chimique) à un phénomène d'absorption, caractérisé par les mêmes actions que dans le mélange d'humus et de silicate colloïde de la terre de culture (et en général chez les substances colloïdes ou amorphes), quand elles entrent en contact avec les solutions de sels, de bases et d'acides. Comme je l'ai montré auparavant, ces phénomènes se laissent distinguer comme suit:

---

et doubler cette formule quand le fluor est remplacé par de l'oxygène. Pour appuyer cette opinion, M. Weybull rapporte l'analyse d'une apatite de manganèse très pure exempte d'eau, d'alcalis, d'inclusions et de plus très fraîche. Dans ce minéral $^1/_{10}$ environ du calcium était remplacé par une quantité équivalente de manganèse (rapport 19 *Ca* : 2 *Mn*). Cette composition s'applique exactement à $\underset{|Mn|}{Ca_5}FO_3(PO_3)^3$. Il me semble toutefois que cette démonstration manque le but. En effet, cette dernière formule donne la même composition centésimale que $|(\underset{|Mn|}{Ca_3}P_2O_8)^3CaF_2|$. Ce ne sont pas un ou plusieurs des cinq atomes de calcium qui sont remplacés par du manganèse, mais il y a dans le cristal des particules de $|(Mn_3P_2O_8)_3MnF_2|$ isomorphes entre les particules du sel calcaire. La quantité de ces particules dans le cristal dépend de diverses circonstances, qui constituent le sujet de l'étude de l'isomorphisme, actuellement de nouveau florissante. Les formules de structure ne peuvent guère nous être utiles chez les combinaisons isomorphes cristallisant ensemble; elles ne les expriment pas et me semblent donc complètement dépourvues de sens.

[1]) P. ex. diverses apatites analysées par M. Carnot (l. c.), l'une du Norwège l'autre du Canada.

1°. substitution chimique, notamment échange de radicaux basiques ou acides;

2°. enlèvement des bases aux sels d'acides faibles, avec mise en liberté de l'acide;

3°. absorption de bases libres, d'acides libres, de sels complets, ou d'autres substances avec formation de combinaison complexes d'absorption.

Les lois qui s'appliquent ici ont été antérieurement étudiées et décrites en détail [1]). On peut les résumer en disant qu'un équilibre s'établit entre la réaction et la réaction renversée, dépendant 1° de la force d'attraction (ou d'absorbtion) de la substance absorbante, qui dépend à son tour de sa constitution particulaire [2]); 2° de la concentration finale (dans l'état d'équilibre) de la solution et de la substance absorbante; 3° de la température. Dans la formule $K = \frac{C_2}{C_1}$ [3]) K n'est donc pas une constante, mais une fonction, tant de la substance absorbante, que de la concentration et de la température.

Il me semble à présent admissible que les modifications dans l'os doivent être rapportées comme suit aux actions décrites ci-dessus:

1°. la formation d'une certaine quantité limitée de phosphate de manganèse et de fer par substitution limitée de Ca par Mn et Fe'''. De même la formation de CaF_2 par substitution limitée de CO_3 du $CaCO_3$ dans l'os par le fluor.

2°. l'absorbtion de CaO, aux dépens du bicarbonate des eaux de sol, par le phosphate. Cette absorbtion est analogue à l'absorption d'alcali, que j'ai observée chez le SiO_2 colloïde (même chez la silice déshydratée à 15°), aux dépens d'une solution d'un carbonate alcalin [4]).

---

[1]) *Journ. pr. Chem.* Bd. 23, 1881. pp. 324—349 et 379—495. *Landw. Versuchsstat.* Bd. 35, 1888. pp. 69—136. *Zeitschr. phys. Chem.* Bd. 18, 1895. p. 331.

[2]) C'est ainsi que: 1° la modification colloïdale de SiO_2 (l'hydrogel de l'acide silicique) possède un pouvoir d'absorption pour les acides et les sels inférieur à celui de la modification colloïdale de SnO_2; 2° le pouvoir d'absorption de SnO_2 diffère suivant que l'hydrogel a été modifié dans sa structure par le temps, la température et d'autres causes (*Journ. pr. Chemie.* Bd. 23, 1881. pp. 337—338).

[3]) C_1 exprime la concentration de la solution, C_2 la concentration (= la teneur), dans le corps absorbant, de la substance absorbée de la solution.

[4]) Préparé d'après Frémy aux dépens de $KMnO_4$ et H_2SO_4.

Il se forme à cette occasion du bicarbonate alcalin. Ces actions peuvent être très intenses, comme le montre le colloïde rouge du MnO_2 [1]), qui enlève à une solution de K_2SO_4 (KNO_3, KCl), non seulement K_2SO_4, mais aussi de l'alcali et met en liberté de l'acide sulfurique (nitrique ou chlorhydrique) [1]).

On peut admettre que le phosphate amorphe de l'os possède un pouvoir d'absorption; d'autant plus que déjà BLAREZ a reconnu que l'acide phosphorique, additionné d'eau de chaux en excès, forme un précipité colloïde renfermant plus de 3 mol. CaO. Il trouva dans les conditions de ses expériences une teneur de 3,6 mol., qui même après lavage était encore de 3,3 mol. Dans le sel de baryte il atteint, dans les mêmes circonstances, une teneur de 3,45 mol. BaO [2]). Il est évident que ces quantités ne peuvent être qu'accidentelles, attendu qu'elles dépendent des concentrations finales de la solution et du colloïde, qui formaient l'état d'équilibre à la température de la solution avec les quantités de solution employées.

3°. Il est très admissible, et tout au moins très probable, que le phosphate des os exerce une attraction sur les phosphates et le carbonate de calcium ainsi que sur le fluorure de calcium qui prend naissance, si bien qu'il se forme une combinaison d'absorption (ou complexe d'absorption). A ce complexe prennent part très probablement le phosphate de manganèse et de fer. Il est caractéristique à ce point de vue que le phosphate, après que $^4/_5$ en sont déjà dissous dans l'acide acétique, avait encore à peu près la même composition basique que précédemment (voir p. 249).

En effet, l'absorption est pour les substances colloïdes et amorphes un phénomène ordinaire. Elle peut être très importante. Le mélange colloïde d'humus et de silicates aisément décomposables dans la terre de culture — les colloïdes tels que les hydrogels (ou les autres gels) de SiO_2, SnO_2, Al_2O_3, Cr_2O_3, MnO_2 — les précipités colloïdes de phosphates, carbonates, borates — les précipités amorphes tels que $BaSO_4$ — tous ces corps absorbent dans leur texture toutes espèces de substances et les enlèvent aux solutions aqueuses avec une énergie qui

---

[1]) *Journ. pr. chem.* Bd. 23, 1881. p. 344. Voir en outre la courbe isothermique (C_1, C_2) pour cette absorption de K_2SO_4 dans la *Zeitschr. physik. chem.* Bd. 18, 1895 p. 333.

[2]) *Compt. rend.* T. 104, 1887. p. 270.

décroît à mesure que la quantité de matière absorbée augmente. Pour de petites quantités, la combinaison peut être très solide. Si l'on peut admettre une attraction pareille dans les os fossiles, elle doit hâter le moment où les lacunes provenant de la disparition de l'osséine dans les lamelles seront remplies de CaF_2, CaO, H_2O et $CaCO_3$ [1]). Quant aux complexes d'absorption, il est probable que l'os frais est déjà un pareil complexe, constitué de $Ca_3P_2O_8$ avec une petite quantité de $Mg_3P_2O_8$ et beaucoup de $CaCO_3$ — d'après M. Gabriel aussi avec du $Ca(OH)_2$ [2]). Lui appliquer une formule chimique, comme le firent M. Gabriel pour l'os frais et Aeby pour l'os fossile, n'a à mon avis aucun sens; et à plus forte raison une formule de structure. Il n'y a pas ici de combinaison chimique, mais une combinaison ou complexe d'absorption.

Les phénomènes d'absorption dans les os fossiles doivent obéir à la règle, qu'il s'établit un équilibre entre le corps absorbant et les constituants dissous dans l'eau du sol. Le corps absorbant peut en outre subir des modifications grâce auxquelles le facteur de distribution change et l'absorption est augmentée ou diminuée.

La question se pose donc de savoir jusqu'à quel point l'absorption

---

[1]) S'il se confirme que de nouvelles portions de phosphate de calcium sont absorbées, cela pourrait être propre à exercer des attractions pareilles.

[2]) M. Gabriel admet la formule $(Ca_3P_2O_8)^5.Ca(OH)^2.2H_2O$. Une petite portion du CaO a été remplacé par MgO, Na_2O, K_2O. Aeby émet l'hypothèse que le $CaCO_3$ existe sous deux modifications; une portion en serait combinée au $Ca_3P_2O_8$ à l'état d'apatite, une portion serait libre. L'os frais renferme donc d'après Aeby: $(Ca_3P_2O_8)^3.CaCO_3$, outre une certaine quantité de $CaCO_3$ et $MgCO_3$ libres. Il n'admet dans l'émail dentaire que $Ca_3P_2O_8$ en présence de $CaCO_3$ libre. L'acide carbonique dans la phosphate serait déjà chassé au rouge, et ne serait plus absorbé quand on traite par le carbonate d'ammonium. L'auteur admet dans les os fossiles la formule $[Ca_3P_2O_8]^3CaCO_3.H_2O$. Seul le $CaCO_3$ combiné au phosphate $|(OH_2)|$ peut être décomposé par les fluorures alcalins avec formation de CaF_2. Le $Ca_5P_2O_8$ de l'émail dentaire se transforme au contraire en vivianite. Le $MgCO_3$ se transforme en carbonates de Mn, Fe, Ca. Aeby appuie cette hypothèse: 1° sur ses analyses des os frais et fossiles des cités lacustres; 2° sur le fait que les os (et la dentine) ont subi une autre décomposition que l'émail. Mais ses opinions reposent indubitablement sur trop peu de chose pour être admissibles. L'action qu'il attribue à l'acide carbonique a été réfutée par Wibel (*Ber. deutsch. chem. Ges.* Bd. 7, 1874. p. 555). Cela n'empêche que les observations d'Aeby sont remarquables.

dans le phosphate (de l'os de Stegodon) a progressé. S'est-il établi un équilibre avec l'eau d'infiltration de la couche où l'os se trouvait englobé, et ce dernier est-il donc déjà saturé en les éléments absorbés et substituants? Il importe de tenir compte de ce que la substance absorbante (*A*) enlève à l'eau des matières dissoutes (*a*, *b*, *c* etc.), jusqu'à ce que la concentration réalisée dans *A* des substances *a*, *b*, *c* soit en équilibre avec la concentration persistant dans l'eau. Si alors les eaux du sol se renouvellent, *A* peut absorber une nouvelle quantité de *a*, *b*, *c*....... La quantité absorbée diminue avec chaque nouvel afflux d'eau, jusqu'à ce que finalement soit atteinte une concentration de *A* telle qu'une augmentation ultérieure en soit impossible. Pour ce qui concerne le fluorure de calcium, on peut admettre qu'il s'écoule beaucoup de temps avant que cette concentration finale soit réalisée: 1°. parce que la teneur de l'eau du sol en fluor est si extraordinairement faible; 2°. parce que le pouvoir absorbant du phosphate envers CaF_2 est relativement considérable, et peut donc encore faire équilibre à une solution extrêmement diluée du fluor, alors même que le phosphate a déjà absorbé jusque 1 mol. CaF_2. Quant aux autres substances absorbées: CaO, MnO, Fe_2O_3, on ne peut à ce point de vue rien affirmer de bien certain. Nos connaissances relatives à l'absorption sont encore trop imparfaites, surtout parce que le temps doit jouer ici un rôle important et peut modifier la substance absorbante dans un sens qui nous est encore complètement inconnu.

Les combinaisons d'absorption amorphes et colloïdes peuvent passer avec une rapidité variable à l'état de combinaisons chimiques. Cela dépend de diverses circonstances telles que: la composition et la concentration de la solution, la pression, la température, la modification, etc.; et les combinaisons chimiques qui en résultent correspondent à un rapport atomique ou moléculaire simple. Elles sont dans beaucoup de cas les *précurseurs* de vraies combinaisons cristalloïdes, dont j'ai donné antérieurement des exemples [1]). Cela a souvent été observé chez les hydrates, les phosphates, les sulfures, etc. C'est ainsi qu'il peut se former aussi un phosphate de calcium cristallin $P_2O_5 . 4\,CaO$ [2]). L'hypo-

---

[1]) L'hydrate de BeO et celui de MgO formés aux dépens de leurs hydrogels (*J. pr. ch.* Bd. 26, 1882. p. 227). L'hydrate de Al_2O_3 (*Rec. d. tr. ch. des Pays-Bas.* T. 7, 1888. pp. 82—87).

[2]) Trouvé dans les scories du procédé Thomas.

thèse que dans les os fossiles il n'y a pas formation d'apatite, mais absorption de CaF_2, CaO, etc., n'exclut donc pas la possibilité, ou peut même être la condition nécessaire, de la formation d'une apatite cristalline dans la nature, dans des conditions favorables, aux dépens d'un complexe d'absorption tel que l'os fossile. Divers phosphates et fluorures, qui peuvent cristalliser isomorphiquement ensemble, peuvent entrer dans la composition du même cristal. En effet, la nature fournit des apatites, renfermant une certaine quantité de MnO, MgO, FeO, Fe_2O_3, qui remplacent en quantité équivalente la chaux. C'est ce qui a déjà été exposé plus haut.

VI. Conclusions.

Dans l'os fossile de Stegodon de l'époque tertiaire, dans une couche de lapilli sous un tuf volcanique durci à l'état de grès, je trouvai ce qui suit:

Le structure est conservée, les canaux de Havers et la portion spongieuse sont remplis de $CaCO_3$ cristallin. Dans la couche externe de la portion compacte et dans la portion spongieuse s'est déposée de la pyrite. Les portions organiques des tissus ont disparu en grande partie.

On peut déduire de la conservation de la structure, de l'élévation du poids spécifique, et des résultats de l'analyse, que la portion compacte a enlevé aux eaux d'infiltration non seulement du $CaCO_3$, mais en outre du phosphate de calcium. Une portion du carbonate de calcium a été métamorphosé en fluorure de calcium (3 °/₀); de même la moitié du phosphate de magnésium et une petite portion du phosphate de calcium en phosphates manganique et ferrique. De plus le phosphate est devenu basique par absorption de chaux, de telle sorte que les bases excèdent d'environ $^1/_8$ de leur quantité les acides, ce qui fait sur 2 mol. d'orthophosphate presque 1 mol. de base.

Il faut admettre que cette absorption de phosphates, de CaF_2, de $CaCO_3$, de CaO, est une conséquence de l'attraction exercée par le phosphate primitif. L'ensemble ne constitue pas de combinaison chimique, mais un complexe d'absorption hydraté.

Il est probable qu'il peut en résulter dans certaines circonstances déterminées une apatite cristalline comme combinaison chimique, et que cette apatite peut renfermer divers phosphates avec CaF_2 et CaO comme particules constituantes isomorphes.

De nouvelles recherches sur les os frais sont à désirer; au point de vue: 1° de la teneur en eau; 2° de la question si l'orthophosphate y est déjà basique à un faible degré.

Appendice.

Procédés de dosage.

Le dosage de la substance organique, du soufre et de l'eau dans les os offre certaines difficultés, attendu que lors de la calcination à l'air:

1° l'anhydride carbonique est chassé en partie;

2° le FeS_2 en présence est transformé en Fe_2O_3, et il n'est pas certain si le soufre passe à l'état de SO_2 ou de SO_3, s'il se dégage en partie, ou s'il est complètement retenu par le carbonate de calcium;

3° l'oxyde manganeux s'oxyde davantage, ce qui communique aux cendres une teinte verte; ces cendres, mouillées par l'acide chlorhydrique, dégagent une petite quantité de chlore;

4° la substance organique et l'eau restant combinée au-dessus de 110° ne peuvent être dosées qu'approximativement par l'analyse élémentaire et la perte à la calcination.

La perte à la calcination doit donc subir de nombreuses corrections, ce qui a été négligé maintes fois dans les anciennes analyses de substances analogues.

J'ai suivi la même méthode que j'avais antérieurement appliquée à la terre végétale et décrite en détail [1]).

Dosage du soufre. Il est établi: 1° que la pyrite reste après extraction par l'acide chlorhydrique; et 2° qu'à la caléfaction de la substance dans un courant d'air le soufre de la pyrite s'oxyde avec formation de SO_3 et est retenu en totalité ou presque totalement par la chaux (voir

---

[1]) Voir pour le dosage de l'eau, de l'humus, du soufre et de l'acide silicique en combinaison dans les silicates colloïdes, *Landw. Versuchsstat.* Bd. 37, 1890 p. 279.

les colonnes 2, 4, 5 du tableau suivant). La teneur en soufre a été calculée au moyen de l'acide sulfurique obtenu:

Substance *B*.

	Dans la substance fondue avec de la soude et du nitrate de potasse	Dans l'extrait aqueux	Dans le résidu de l'extrait chlorhydrique	Dans la substance après calcination dans un courant d'air
				I. II.
Soufre. . . .	1,36 %	0,00 %	1,36=4,25 atome	1,30% 1,26%
Fer	—	—	1,25=2,23 „	—
Rapport des atomes *S* aux atomes *Fe*	—	—	2 : 1,05	—

Le soufre ne se trouvait donc à l'état de pyrite que dans la portion insoluble.

Matière organique. La quantité en fut déduite de l'anhydride carbonique et de l'eau obtenus à l'analyse élémentaire, et du dosage de l'anhydride carbonique: 1° dans la substance; 2° dans le résidu de l'analyse élémentaire. Le carbone organique calculé fut multiplié par le facteur de Wolff (1,724). J'admis dans cette substance organique une teneur en hydrogène de 4 %. Bien que ces dosages ne donnent qu'approximativement la quantité de matière organique, l'erreur ne peut cependant s'élever qu'à quelques centièmes pour cent.

Je trouvai ainsi:

Dans A_1 . . . . . . 2,24 % de mat. organ.
„ *B* . . . . . . 1,7 „ „ „ „
„ A_2 . . . . . . 1,58 „ „ „ „

Eau. Cette quantité devait être approximativement déduite de la perte à la calcination et des résultats de l'analyse élémentaire.

Je trouvai à cette occasion des différences qui, examinées plus attentivement, se montrèrent résulter de ce que dans le tube à analyse élé-

mentaire et même dans le four la perte de calcination était d'autant plus grande que la chaleur avait été plus élevée. En chauffant à la flamme du chalumeau j'observai une nouvelle perte.

Comme M. Gabriel a encore observé dans ses analyses d'os 1 % environ de perte en poids, quand, après avoir mélangé de SiO_2 la matière, déjà chauffée jusqu'à poids constant au chalumeau, il répéta cette calcination [1]), nous procédâmes ainsi nous même, et observâmes encore environ 0,5 % de perte.

La perte observée à la calcination — soit dans le four soit dans le tube à analyses élémentaires, fut corrigée: pour l'anhydride carbonique chassé, en déterminant CO_2 dans la matière primitive et dans la perte à la calcination, pour l'oxygène absorbé au moyen de la teneur en pyrite, du dosage de l'acide sulfurique dans le résidu de la calcination et de la teneur en manganèse. L'analyse qualitative avait démontré que le fer présent sous une autre forme que la pyrite se rencontrait déjà dans la substance osseuse primitive sous forme de Fe_2O_3.

La quantité d'eau plus fortement combinée, trouvée dans les analyses élémentaires sous forme d'eau retenue par le chlorure de calcium, était la suivante:

	A_1	C	B
Après défalcation de l'hydrogène dans la substance organique	5,48 %	6,49 %	5,8 %
Chassée à 110°	4,17 „	4,4 „	3,7 „
Eau fortement combinée. .	1,35 %	2,09 %	2,1 %

[1]) M. Gabriel fait remarquer que dans la plupart des analyses d'os il reste un déficit que les auteurs ont voulu couvrir par l'admission de CaF_2. Cependant la quantité normale de CaF_2 est extrêmement petite, inférieure à 0,1%. Même les analyses les plus exactes accusent un déficit de 1%, qui disparaît toutefois, quand il fait entrer en ligne de compte la perte à la calcination causée par le SiO seulement.

La chaleur appliquée lors de la calcination, surtout en A_1, n'était pas bien forte. En chauffant au four pendant plusieurs heures, le calcul faisait pressentir une perte plus grande. Pour examiner si le fluorure de calcium restait inaltéré, je déposai à côté de la matière une cuvette remplie de CaF_2 pur; le poids en resta constant. Il n'y eut donc pas déplacement du fluor par l'oxygène. Après avoir chauffé à la flamme du chalumeau jusqu'au poids constant, ce qui fut atteint au bout de dix minutes, je constatai une nouvelle perte. Cette perte s'accrut dans deux expériences de 0,5—0,6 %, après que la substance eût été mélangée de SiO_2.

Je calculai donc finalement, d'après la perte de poids à la calcination les quantités d'eau qui suivent:

	B Calcination au four	*B* Calcination au four	B_1 Calcination au four, plus tard au chalumeau et avec SiO_2
Perte à la calcination corrigée	8,45 %	8,51 %	10,54 %
Matière organique + eau chassée à 110°	5,39 „	5,39 „	6,05 „
Eau fortement combinée	3,06 %	3,12 %	4,49 %

A donne à la calcination prolongée 4,5 % et *C*, traité de la même manière que B_1, 3,3 %.

La quantité d'eau non encore chassée à 110° doit donc être portée à 3,5—4,5 %, dont toutefois une portion ne se dégage qu'à une température très élevée.

Les analyses de *A* et *B* (voir ci-dessus. p. 241), réclament 4,4 et 4,2 % pour qu'on puisse conclure à 100 %.

Constituants minéraux. La substance purgée au rouge modéré, dans

le four, de la portion organique, fut à plusieurs reprises concentrée avec de l'acide nitrique dans une cuvette de platine, et séparée par filtration d'une faible quantité de résidu insoluble. Dans le filtrat fut dosé P_2O_5, etc.

Acide phosphorique. Cet acide fut séparé suivant deux méthodes des autres constituants: 1° d'après CHANCEL au moyen de nitrate de bismuth dans la solution nitrique des cendres; et 2° d'après OTTO (sous forme de phosphate ferrique basique) dans la solution chlorhydrique des cendres. La première méthode avait l'avantage que le filtrat renfermait les bases sous forme de nitrates; et le fer et le manganèse (après enlèvement du bismuth) furent suivant la méthode de STE CLAIRE DEVILLE séparés par l'eau de la chaux, la magnésie et les alcalis. Cette méthode est commode et exacte. On doit toutefois se convaincre que l'acide phosphorique est complètement précipité par le nitrate de bismuth. Dans *A* (voir le tableau p. 241) je ne trouvai plus qu'une minime quantité (0,06 °/₀), dans l'autre cas une trace seulement d'acide phosphorique en présence du fer et du manganèse. Les deux dosages de P_2O_5 concordent très bien entre deux et avec le troisième, où le P_2O_5 fut précipité sous forme de phosphate ferrique basique. Lors de la concentration de la solution nitrique des cendres, il fut constaté qu'il se déposait un sel insoluble dans l'acide nitrique, renfermant de l'acide phosphorique et de l'oxyde manganique [1]). Il fallait donc ne pas pousser la concentration qu'à ce que le sel commençait à se déposer.

Manganèse et fer. Le mélange de Fe_2O_3 et MnO_2 (ou Mn_3O_4), obtenu suivant la méthode de DEVILLE, et pesé, fut transformé en nitrate. Dans l'une des moitiés le fer fut dosé suivant la méthode d'OUDEMANS, dans l'autre moitié le manganèse suivant la méthode de HAMPE, au moyen de $KClO_3$ [2]). Le manganèse et le fer furent en outre séparés par l'ammoniaque. Les deux méthodes donnèrent des résultats concordants.

---

[1]) Le phosphate manganique $Mn_2O_3P_2O_5$ insoluble dans l'acide nitrique a été décrit par O. CHRISTENSEN (*Journ. pr. chem.* Bd. 28, 1885. p. 20). C'est une poudre gris verdâtre. Quand les cendres de l'os fossile furent dissoutes dans de l'acide nitrique dilué, le phosphate manganique formé avait une teinte bleue.

[2]) *Chem. Zeit.* 1885. p. 1083.

Chaux, magnésie. La chaux fut précipitée à deux reprises sous forme d'oxalate, pour compléter la séparation de la magnésie. Le filtrat fut évaporé à siccité, les sels ammoniacaux furent chassés, et la magnésie dosée dans le résidu.

Anhydride carbonique. CO_2 fut chassé avec toutes les précautions nécessaires dans un appareil convenable et recueilli dans la chaux sodée. Les nombres ainsi obtenus sont exacts, comme le démontrent les deux analyses de contrôle qui suivent:

	Calculé.	Trouvé.
Na_2CO_3	205,2 mgr.	205,2 mgr.
$CaCO_3$	222,3 „	221,9 „

La *potasse* fut dosée à la fois dans un extrait par l'eau bouillante et dans la solution, purgée des autres bases par la méthode de DEVILLE. Elle fut précipitée sous forme de platinate double.

Je me fais en terminant un plaisir de remercier MM. KLOBBIE et SIMON THOMAS de leur collaboration précieuse dans l'exécution de ces analyses.

Leyde, Laboratoire de chimie inorganique de l'Université, mai 1897.

DE L'ÉQUILIBRE DANS LES SYSTÈMES DE TROIS CONSTITUANTS AVEC DEUX ET TROIS PHASES LIQUIDES POSSIBLES.

V. DES ÉQUILIBRES DANS LE SYSTÈME: EAU, PHÉNOL ET ANILINE

PAR

F. A. H. SCHREINEMAKERS.

A. Introduction.

Dans mon travail précédent, où je traite des équilibres dans le système eau, alcool et nitrile succinique [1]), j'ai déjà fait remarquer que si dans les deux systèmes binaires A—B et B—C il y a séparation en deux couches liquides, mais non dans le troisième système A—C, les isothermes du système ternaire A, B et C peuvent encore offrir deux formes entièrement différentes. L'une de ces formes a déjà été découverte dans le système que je viens de nommer: eau, alcool et nitrile succinique; la deuxième est réalisée dans le système eau, phénol et aniline. Ces deux formes sont représentées dans les figs. 1 et 2. Dans la fig. 1, qui représente les isothermes du système eau, alcool et nitrile succinique, les sommets A, Al et N du triangle expriment les trois constituants; dans la fig. 2 les trois constituants du système eau, phénol et aniline sont exprimés par les sommets A, P et An.

Laissant hors de cause les courbes des solutions en équilibre avec des phases solides, il ne nous reste plus que la courbe binodale, exprimant les solutions pouvant se faire équilibre deux à deux. Dans le premier système nous avons *deux* courbes binodales, $a\,\varkappa\,b$ et $a_1\,\varkappa_1\,b_1$ (fig. 1);

---

[1]) Voir ci-dessus, pp. 47 ssv.

dans le deuxième *une seule* courbe, composée des branches $a\,a_1$ et $b\,b_1$.

Il y a donc, dans le premier cas, deux domaines hétérogènes complètement séparés, savoir $a\,z\,b$ et $a_1\,z_1\,b_1$; dans le deuxième cas on n'a

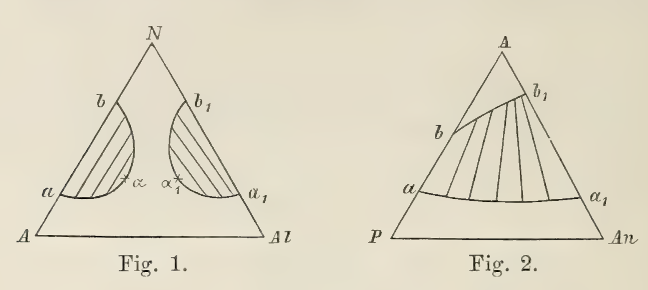


Fig. 1. Fig. 2.

qu'un seul domaine hétérogène, savoir $a\,a_1\,b_1\,b$; et le domaine des solutions homogènes est divisé en deux portions séparées, savoir $A\,b\,b_1$ et $P\,a\,a_1\,An$.

Comme on s'en aperçoit sans peine, les deux formes des figs. 1 et 2 peuvent se transformer l'une dans l'autre. J'ai déjà antérieurement rapporté comment, d'après mes déterminations, quand la température s'abaisse, les deux courbes binodales $a\,z\,b$ et $a_1\,z_1\,b_1$ de la fig. 1 se développent davantage, et se rapprochent l'une de l'autre par leurs points de plissement z et z_1. Supposons à présent que ces deux points coïncident; alors les deux courbes binodales se fusionnent en une seule, et l'on obtient une courbe binodale appartenant au type de la fig. 2. Je n'ai pu toutefois observer ce passage dans le système eau, alcool et nitrile succinique, attendu qu'à la température où cette fusion aurait lieu, la courbe binodale, par suite de l'apparition des phases solides, ne représente encore que des solutions peu stables.

Considérons à présent la surface ζ, que l'on peut se figurer située au-dessus du plan du triangle. Dans le cas de la fig. 1, cette surface offre donc deux plis complètement séparés; chacun des plis possède un point de plissement et s'étend jusqu'à la rencontre d'un des plans limites. L'étude expérimentale de ce système apprend que l'élévation de température rend les plis de plus en plus petits, si bien qu'ils finissent par disparaître dans les plans latéraux, et que la surface ζ devient en tous ses points convexe vers le bas. L'abaissement de température donne au contraire aux deux plis une plus grande extension; ils se rapprochent par leurs points de plissement, pour se confondre finalement en un pli unique.

Dans le cas de la fig. 2 la surface ζ n'a qu'un seul pli, qui se prolonge jusque dans deux des plans limites. Nous verrons par les recherches expérimentales qui vont suivre que le pli se contracte quand la température s'élève, se sépare vers 68° environ de l'un des plans latéraux et disparaît vers 167° de l'autre. Par l'abaissement de température le pli de la surface ζ se développe davantage; la manière dont il se comporte aux basses températures ne se laisse pas découvrir expérimentalement, attendu que par suite de l'apparition des phases solides la courbe binodale ne donne plus que des solutions peu stables.

B. Equilibres dans les trois systèmes binaires.

Pour connaître les équilibres dans les systèmes ternaires: eau, phénol et aniline, il faudra commencer par étudier les trois systèmes binaires: eau-phénol, eau-aniline et phénol-aniline.

1. *Le système eau-phénol.*

Ce système, étudié par M. Alexejeff [1]) est représenté par la figure schématique 3. Imaginons d'abord une température si basse, que de l'eau et du phénol apparaissent simultanément comme phases solides, et élevons la température; nous arriverons en un point quadruple, où abstraction faite de la phase vapeur il prend naissance de la glace et du phénol en présence d'une solution. Dans la figure, la solution est représentée par a; je trouvai pour la température — 0,9°. La réaction en ce point est: glace + $P \rightleftarrows$ solution, de manière que de ce point partent deux courbes, savoir glace + solution et phénol + solution, se dirigeant vers les hautes températures. La première courbe aboutit à 0° sur l'axe des x; la deuxième à 1,5° en un nouveau point quadruple avec les phases $P + S_c + S_a$, S_c représentant la couche la

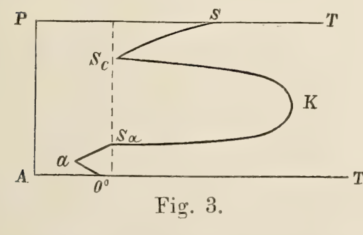


Fig. 3.

---

[1]) *Wied. Ann.*, Bd. 28, p. 305.

plus riche, S_d la couche la moins riche en phénol. La réaction en ce point peut s'écrire $P + S_d \rightleftarrows S_c$, de manière qu'il y a de nouveau deux courbes, savoir $P + S_c$ et $S_c + S_d$, qui se dirigent vers les hautes températures. Le système $P + S_c$ est représenté dans la figure par la courbe $S_c s$, et se termine en s, à la température de fusion du phénol. L'autre système, savoir $S_c + S_d$, est représenté par deux courbes, savoir $S_c K$ et $S_d K$, qui se rejoignent en K, la température critique de solution.

On sait que M. CALVERT a décrit un hydrate du phénol [1], savoir $C_6 H_5 OH_2 H_2 O$; M. ALEXEJEFF croit cependant (l. c.) que cet hydrate n'est qu'un mélange. Le lecteur introduira toutefois sans peine dans la figure les modifications nécessaires, quand cet hydrate prend réellement naissance. Le système des deux couches liquides S_c et S_d a encore été étudié plus en détail par d'autres auteurs. C'est ainsi que les déterminations de MM. ALEXEJEFF ont été répétées d'une manière plus exacte par M. V. ROHMUND [2], et M. VAN DER LEE a mesuré des tensions de vapeur [3], et étudié l'influence de la tension sur ce système.

2. *Le système: eau-aniline.*

Ce système a également été étudié par M. ALEXEJEFF (l. c.); l'auteur s'est toutefois borné au système de deux couches. Quant aux autres équilibres, qui peuvent prendre ici naissance, j'ai déterminé quelques températures.

Quand on refroidit dans le système précédent les deux couches liquides, on arrive à une température à laquelle, en présence de ces deux couches, apparaît une phase solide; cette température est la température de transition. Dans le système eau-phénol la phase solide est du phénol; dans le système eau-aniline c'est, à ce que je trouvai, de la glace; la température de ce point quadruple corres-

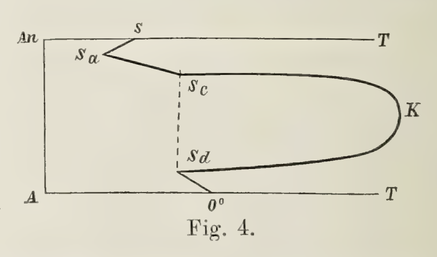


Fig. 4.

[1]) *Zeitschr. f Chemie*, 1865, p. 530.

[2]) *Zeitschr. f. physik. Chem.*, Bd. 26, p. 433.

[3]) Dissertation d'Amsterdam.

pondant à — 0,5°. Dans la fig. 4, qui donne une représentation schématique des équilibres, les deux solutions du point quadruple glace $+ S_c +$ S_d sont figurées par S_c et S_d; S_c exprimant la solution la plus riche, S_d celle la plus pauvre en aniline. En ce point la réaction sera donc; glace $+$ $S_c \rightleftarrows S_d$. C'est à dire qu'il y a deux systèmes: glace $+ S_d$ et $S_c + S_d$, qui se dirigent vers les hautes températures, et un système, glace $+ S_c$, qui se dirige vers les basses températures. Le système glace $+ S_d$ part de — 0,5°, et se termine à 0° en un point de l'axe AT. Le système $S_c + S_d$ s'exprime par deux courbes, S_cK et S_dK, qui à la température de solution critique, c'est-à-dire 167°, passent l'une dans l'autre; ce système est celui étudié par M. Alexejeff. Considérons à présent le système glace $+ S_c$, qui partant de S_c se dirige vers les bases températures et est représenté dans la figure par $S_c S_a$. Ce système aboutit en un point quadruple situé vers — 12° environ, quand il y a encore dépôt d'aniline solide. On a donc le système glace $+$ aniline $+ S_a$, et la réaction s'écrira: glace $+$ aniline $\rightleftarrows S_a$. De ce point partent donc deux systèmes qui se dirigent vers les hautes températures, savoir: glace $+ S_a$, exprimé par la courbe $S_a S_c$ et aniline $+$ solution, exprimé par la courbe $S_a s$. Cette dernière courbe aboutit en un point de l'axe AnT; c'est-à-dire à la température de fusion de l'aniline. M. Lucius [1]) indique — 8° pour cette température de fusion; MM. Ampolla et Rimatori ont trouvé — 5,96°; je trouvai pour l'aniline provenant de diverses fabriques — 6,0° et — 6,1°.

3. *Le système phénol-aniline.*

Il n'y a pas dans ce système comme dans les deux précédents deux couches liquides, et l'on n'a donc que des équilibres dans lesquels, outre une solution, s'observe soit du phénol solide ou de l'aniline solide, ou une combinaison des deux. La combinaison, que je nommerai dans la suite C, est de la formule $C_6H_5 . NH_2 . HO . C_6H_5$. M. Hübner a déterminé la température de fusion et trouvé 32° [2]); MM. Dale et Schorlemmer trouvèrent 29,5° [3]), M. Dyson 30,8° [4]) et M. Mylius 36—37° [5]); j'ai moi-même trouvé environ 31°.

---

[1]) *Ber. d. d. chem. Ges.* Bd. 5, p. 154.
[2]) *Lieb. Ann.* Bd. 210, p. 342.
[3]) *Ibid.* Bd. 217, p. 387.
[4]) *Journ. of the chem. soc.*, vol. 43, p. 466.
[5]) *Ber. d. d. chem. Ges.*, Bd. 19, p. 1002.

Dans cet équilibre prennent naissance les trois courbes *ab*, *bcd* et *de* (fig. 5); la courbe *ab* exprime les équilibres, dans lesquels le phénol représente la phase solide; la courbe *bcd* exprime les solutions, pouvant être en équilibre avec la combinaison *C*; et les solutions de la courbe *de* sont en équilibre avec de l'aniline solide. Le point *a* donne le point de fusion du phénol pur, le point *c* le point de fusion de la combinaison, et le point *e* celui de l'aniline. Le point *b* situé vers 15° exprime la solution qui peut être en équilibre avec du phénol solide et la combinaison, et donne donc en même temps le point de fusion commun du phénol et de la combinaison; le point *d*, correspondant à — 12° environ, exprime la solution en équilibre avec la combinaison et de l'aniline, et par suite donne le point de fusion commun des deux.

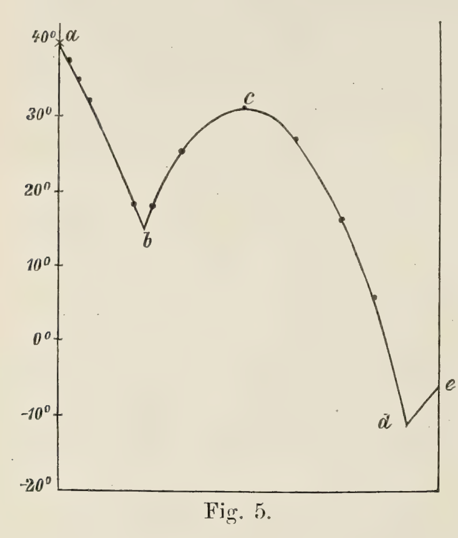


Fig. 5.

La position de ces trois points est donnée par les déterminations qui suivent:

Solutions en équilibre avec du phénol. Courbe *ab*.

Temp.	37,3°	35,0°	32,0°	29,5°	25,3°	18,5°.
Mol. aniline	4,0	6,5	9,8	11,6	15,4	20,4.

Solutions en équilibre avec la combinaison. Courbe *bcd*.

Temp.	16,2°	18,0°	22,7°	24,9°	27,7°
Mol. aniline	23,4	25,4	30,1	33,7	37,3
Temp.	29,9°	29,5°	27,5°	27,3°	22,0°
Mol. aniline	45,2	55,5	60,9	62,8	70,1
Temp.	16,5°	5,7°	— 5,2°.		
Mol. aniline	76,1	83,2	89,2.		

Solutions en équilibre avec de l'aniline. Courbe *de*.

Temp.	— 11,4°	— 9,5°	— 8,1°	— 7,1°	— 6,1°.
Mol. aniline	92,4	94,8	96,9	98,5	100.

C. Equilibres entre deux couches liquides dans le système ternaire.

Les équilibres entre les deux couches liquides, qui prennent naissance dans les deux systèmes binaires eau-phénol et eau-aniline, ont déjà été décrits. Dans la fig. 6 les deux courbes qui expriment la composition des deux couches liquides sont représentées par 1 et 9. La courbe 1 exprime les équilibres dans le système eau-phénol, la courbe 9 ceux dans le système eau-aniline. Pour obtenir les équilibres dans le système

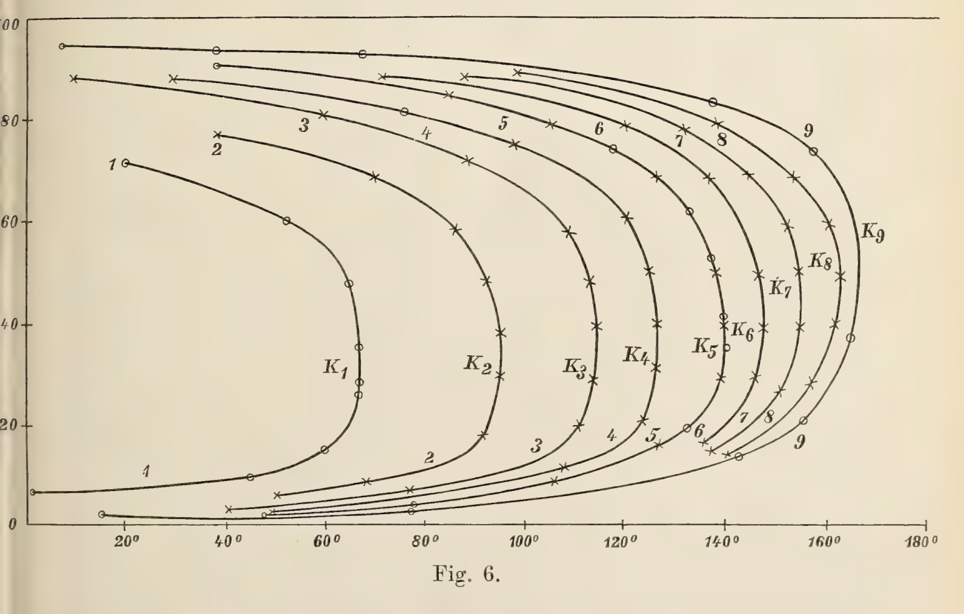


Fig. 6.

ternaire, voici comment j'ai opéré. J'ai pesé dans divers tubes des quantités déterminées de phénol et d'aniline en proportion connue, de telle manière que, comme dans le tableau suivant, à 100 mol. (*An* + *P*) correspondaient 11,58 mol. aniline. Dans ces divers tubes furent

alors introduites des quantités variables, mais bien déterminées, d'eau, après quoi ils furent scellés à la lampe. Il se forma à la température ordinaire deux couches liquides, qui disparurent quand je chauffai et réapparurent par le refroidissement. J'observai à présent la température à laquelle le mélange devient homogène ou, quand on refroidit, celle où il se trouble. Le tableau suivant donne un aperçu des résultats.

Composition de la solution binaire phénol et aniline: sur 100 mol. $(P + An)$ 11,58 mol. aniline (courbe 2).

Temp.	51°	68°	92°	95°	93°	92°	86°	70°	38°5.
% eau.	93,1	91	81,2	69,9	61,2	50,6	41	30,2	21,1.

Dans ce tableau, de même que dans le suivant, je me contente d'indiquer la teneur en eau du mélange ternaire. Ceci suffit toutefois attendu qu'on peut en déduire tout le reste. C'est ainsi que, d'après le tableau précédent, la solution renferme à 92° 81,2 % d'eau; il reste donc encore 18,8 % pour le phénol et l'aniline. On peut en déduire ensuite la teneur en phénol et en aniline, attendu que 88,42 mol. de phénol sont accompagnées de 11,58 mol. d'aniline. J'ai dans la figure indiqué non pas la teneur en eau, mais celle en phénol + aniline; ainsi p. ex. à 51°, non pas 93,1 % d'eau, mais 6,9 % de phénol + aniline; on obtient donc la courbe 2. Partant par conséquent du phénol, la température la plus élevée à laquelle par addition d'eau on puisse encore obtenir deux couches liquides est représentée par le point K_1; la température critique est d'environ 68°.

Si toutefois l'on part d'un mélange de phénol et d'aniline, où les molécules de ces deux corps sont entre elles respectivement dans le rapport de 88,42 à 11,58, la température la plus élevée à laquelle on puisse encore, par addition d'eau, amener une séparation en couches, est représentée par K_2 et correspond à 95° environ. Je nommerai cette température la température critique de mélange de la solution binaire de phénol et d'aniline, quand on y ajoute de l'eau. Pour une solution, où les rapports de phénol et d'aniline sont 88,42 : 11,18, la température critique de mélange est donc d'environ 95°.

Il y a toutefois, comme je l'ai déjà dit antérieurement à propos du système eau, alcool et nitrile succinique, une grande différence entre les

deux points K_1 et K_2. En K_1 deux phases liquides deviennent identiques; on y observe donc une solution critique; en K_2 toutefois il n'en est pas ainsi; ce n'est que la température la plus élevée à laquelle deux couches liquides puissent encore prendre naissance. Il y a toutefois sur la courbe 2 un point qui exprime une solution critique, mais la position en est inconnue.

Partons à présent d'une solution binaire de phénol et d'aniline, dans laquelle le rapport des molécules de phénol et d'aniline est 74,6 : 25,4. L'addition d'eau amène encore la formation de deux couches liquides, qui disparaissent quand on chauffe. La relation entre les températures de mélange et la teneur en eau résulte du tableau suivant:

Composition de la solution binaire phénol + aniline: sur 100 mol. ($P + An$) 25,4 mol. aniline (courbe 3).

Temp.	40°	77°	111°	114,5°	113,5°
Eau %.	95,3	92,4	80,1	70,8	60,1
Temp.	112,5°	108,5°	88,5°	60°	10°.
Eau %.	51,2	41	26,7	17,9	10,3.

Si dans la figure 6, au lieu de la teneur en eau, nous prenons comme ordonnées la teneur en phénol + aniline, nous obtenons la courbe 3, dans laquelle K_3 exprime de nouveau la température critique de mélange, mais non une phase critique.

De la même manière ont été obtenues aussi les courbes 4, 5, 6, 7 et 8. Leurs positions sont données par les déterminations suivantes:

Composition de la solution binaire phénol + aniline: sur 100 mol. ($P + An$) 37,3 mol. d'aniline (courbe 4).

Temp.	50°	107,5°	123°	126,5°	126°
Eau %	95,2	89,1	79,4	68,9	59,7
Temp.	124°	120°	96,5°	30°.	
Eau %	49,9	38,7	23,3	10,2.	

Composition de la solution binaire phénol et aniline: sur 100 mol. ($P + An$) 50 mol. aniline (courbe 5).

Temp.	106°	125°	139,5°	139,5°	138°
Eau %	90,2	84,7	70,1	60,6	50

Temp.	126,5°	105,5°	84°.
Eau %	30,3	19,8	15,1.

M. ALEXEJEFF a déjà déterminé le trajet de la courbe 5 [1]). Il y a une combinaison solide de phénol et d'aniline: $C_6H_5 . OH . NH_2 . C_6H_5$. L'auteur mit cette combinaison en contact avec de l'eau, et détermina la température à laquelle les deux couches liquides qui ont pris naissance disparaissent de nouveau. Comme M. ALEXEJEFF était parti de la combinaison, je suis parti de phénol + aniline, dans la proportion de 1 : 1; la combinaison semble se former directement. M. ALEXEJEFF obtient les chiffres qui suivent.

Temp.	38,5°	47,5°	79°	131,5°	140,5°
Eau %	96,2	95,6	93,4	80,4	65,6

Temp.	138,5°	136,5°	132,5°	116,5°	79°	38,5°.
Eau %	58,8	46,4	36,8	24,6	16,6	8,6.

J'ai dans le tableau suivant réuni les déterminations de M. ALEXEJEFF et les miennes; celles du premier auteur ont été marquées d'une astérisque.

Temp.	38,5°	47,5°	79°	106°	125°
Eau %	96,2*	95,6*	93,4*	90,2	84,7
Temp.	131,5°	139,5°	140,5	139,5°	138,5°
Eau %	80,4*	70,1	65,6*	60,6	58,8*
Temp.	138°	136,5°	132,5°	126,5°	116,5°
Eau %	50	46,4*	36,8*	30,3	24,6*
Temp.	105,5°	84°	79°	38,5°.	
Eau %	19,8	15,1	16,6*	8,6*.	

[1]) *Wied. Ann.* Bd. 28, p. 305, 1886.

Comme on le voit par ce tableau, mes déterminations sont bien d'accord avec celles de M. ALEXEJEFF; j'ai, dans la courbe 5, également marqué ses déterminations par °. On s'assurera qu'il n'y a qu'un seul écart notable, c'est dans la détermination de cet auteur à 79°, où il trouve 16,6 % d'eau ou 83,4 % de la combinaison. Ce point, comme on le voit dans la courbe, ne correspond pas non plus avec ses autres déterminations.

On rencontre en effet dans ce dosage comme dans les autres beaucoup de difficultés, telles que l'opalescence du liquide, quand le refroidissement le fait se séparer en deux couches liquides. La transition est dans bien des cas si peu tranchée, que l'on ne peut, à ces hautes températures, nullement être certain de quelques degrés.

La position de la courbe 6 est donnée par les déterminations qui suivent:

Composition de la solution binaire phénol + aniline: sur 100 mol. ($P + An$) 62,8 mol. aniline (courbe 6).

Temp.	135°	147°	147,5°	146°	136,5°
Eau %	82,9	70,3	60,5	50	30,2
Temp.	120°	71°.			
Eau %	20,2	10,7.			

La position des courbes 7 et 8 s'obtient au moyen des tableaux suivants:

Composition de la solution binaire phénol + aniline: sur 100 mol. ($P + An$) 76,07 mol. aniline (courbe 7).

Temp.	136°	151°	155°	155°	153°	144,5°
Eau %	85,2	75,1	59,3	49,6	40,6	29,1
Temp.	132°	87°.				
Eau %	21,2	10,5.				

Composition de la solution binaire phénol + aniline: sur 100 mol. ($P + An$) 87,66 mol. aniline (courbe 8).

Temp.	140,5°	158°	161,5°	162,5°	161,5°
Eau %	85,3	71,8	60,1	50,1	39,8
Temp.	153,5°	138°	± 97°.		
Eau %	30,7	19,8	10.		

La courbe 9 donne l'équilibre entre l'aniline et l'eau seule, et, comme je l'ai déjà dit est déjà connue d'après les dosages de M. Alexejeff.

Les tableaux précédents et la fig. 6 permettent de déduire les courbes binodales pour les diverses températures; mais il reste encore indécis quelles solutions sont en équilibre entre elles, et où sont situés les points de plissement.

Commençons par chercher la courbe binodale relative à 50°; nous prenons à cet effet sur les diverses courbes de la fig. 6 les points relatifs à 50°. On obtient de cette manière le tableau suivant.

Solutions de la courbe binodale à 50°.

	Courbe a_1 b_1			Courbe d_1 c_1			
	A %	P %	An %	A %	P %	An %	
Point a_1	89	11	0	38	62	0	Point d_1
	93,2	6	0,8	24	67,2	8,8	
	95	2,5	2,5	16	62,7	21,3	
Point b_1	96,5	0	3,5.	13	54,7	32,3	
				10	45,3	44,7	
				5,5	0	94,5	Point c_1.

Dans la fig. 7 a été représentée la courbe binodale. Comme on le voit dans le tableau précédent, elle consiste en deux branches complètement séparées $a_1\,b_1$ et $d_1\,c_1$. Avec chaque solution de la branche $a_1\,b_1$ pourra être en équilibre une autre solution de la branche $d_1\,c_1$. On ne sait toutefois quelles solutions sont ainsi conjuguées; nous n'en sommes certain que pour c_1 et d_1 d'une part, b_1 et c_1 de l'autre.

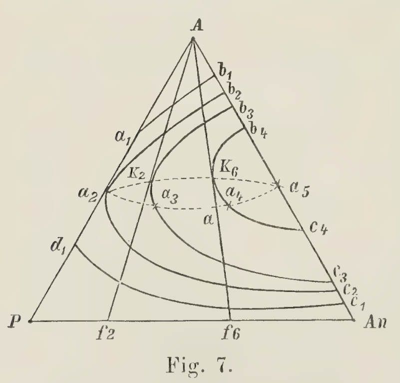


Fig. 7.

$a_1\,b_1\,c_1\,d_1$ donne la forme générale des isothermes au-dessous de la température critique de mélange de l'eau et du phénol, c'est-à-dire au-dessous de la température du point K_1 de la fig. 6. Plus la température se rapproche de celle du point K_1, plus les points a_1 et d_1 des isothermes se rapprochent l'un de l'autre. Cela résulte de l'examen de

la fig. 6, attendu que d_1 est situé sur la branche supérieure, a_1 sur la branche inférieure de la courbe. Vers 68° les deux points a_1 et d_1 coïncident avec le point K_1 de la fig. 6, et la courbe binodale acquiert une forme telle que celle représentée dans la fig. 7 par $b_2 a_2 c_2$. La position de cette courbe est donnée par le tableau suivant.

Solutions de la courbe binodale à 68°.

	Courbe $a_2\,b_2$			Courbe $a_2\,c_2$			
	A %	*P* %	*An* %	*A* %	*P* %	*An* %	
Point a_2	65	35	0	65	35	0	Point a_2
	91	8	1	30	62	8,0	
	94	4,5	1,5	20	59,8	20,2	
	94,8	2,6	2,6	16,5	52,6	30,9	
Point b_2	96	0	4.	12,5	44	43,5	
				10	33,7	56,3	
				6	0	94	Point c_2.

Les deux branches $a_1\,b_1$ et $d_1\,c_1$, dont se compose la courbe binodale à 50° se sont donc vers 68° fusionnées en une seule, attendu que les deux points a_1 et d_1 coïncident en un seul point a_2. A cette température toutefois, il se forme un point de plissement, savoir a_2, qui disparaît quand la température s'abaisse, mais persiste aux hautes températures, se sépare du côté *A*—*P* et, comme nous le verrons dans la suite, se déplace le long d'une courbe $a_2\,a_3\,a_4$ vers a_5. Considérons à présent la courbe binodale de 95°, qui peut être construite au moyen du tableau qui suit.

Solutions de la courbe binodale à 95°.

	A %	*P* %	*An* %
Point b_3	93	0	7
	92	4,1	3,9
	89	8,3	2,7
Point k_2	69,9	26,6	3,5
	30	52,4	17,6
	23	48,5	28,5
	17	41,7	41,3
	13	32,9	54,1
	12	21,8	66,2
Point c_3	8	0.	92.

Dans la figure la courbe binodale est représentée par la courbe $b_3\ k_2\ c_3$. Comme on s'en aperçoit, elle se termine en deux points b_3 et c_3 sur le côté $A—An$ et ne touche plus la ligne $A—P$. Le point k_2 de cette courbe binodale correspond au point k_2 de la courbe 2 dans la fig. 6. En ce point les proportions de phénol et d'aniline dans la solution sont 88,42 mol. phénol sur 11,58 mol. d'aniline. Prenons à présent sur le côté $P—An$ du triangle de la fig. 7 un point f_2, tel que $Pf_2 =$ 11,58 et $Af_2 =$ 88,42, et menons la droite Af_2. Cette droite touchera la courbe binodale $b_3\ k_2\ c_3$ au point k_2. On ignore complètement où se trouve quelque part sur cette courbe binodale le point de plissement, et en général il ne coïncidera pas avec K_2; c'est pourquoi je lui ai assigné arbitrairement la position a_3.

Nous pouvons construire encore plus de courbes binodales; j'en considérerai une de plus près. Prenons la température du point K_6 de la fig. 6, c'est-à-dire 148° environ; nous obtiendrons:

Solutions de la courbe binodale à 148°.

	A %	P %	An %
Point b_4	83,5	0	16,5
	81,5	2,3	16,2
	78	5,4	16,6
Point K_6	65	13,2	21,8
	33	16,4	50,6
	26	9,6	64,4
Point c_4	20	0	80.

Dans la fig. 7 cette courbe binodale est représentée par $b_4\ K_6\ c_4$; on voit donc que la portion du triangle, dans laquelle on trouve l'indication d'une séparation en couches, se rapetisse toujours quand la température s'élève en se déplaçant vers le côté $A—An$ du triangle. Elle disparaîtra ici en un point a_5, les points b, K et c coïncidant en ce même point. Or, a_5 correspond au point K_9 de la fig. 6. Le point K_6 de la courbe binodale $b_4\ K_6\ c_4$ correspond au point K_6 de la courbe 6, fig. 6. Ce point exprime donc une proportion de phénol et d'aniline de 37,2 : 62,8 molécules, ou, en grammes, de 37,5 : 62,5. Prenant donc sur le côté $P—An$ du triangle un point f_6, tel que $f_6An = 37,5$, et que par suite $Pf_6 = 62,5$; on verra que la droite Af_6 est tangente

en K_6 à la courbe binodale $b_4\ K_6\ c_4$. J'ai représenté par a_4 le point de plissement de cette courbe.

Considérons la droite Af_6. Chaque point de cette droite indique une solution, où la proportion du phénol et de l'aniline est 37,5 : 62,5. En f_6 on n'a que du phénol et de l'aniline; plus on se rapproche du point A, plus la solution renferme d'eau. Les points de la droite Af_6 correspondent donc aux points de la courbe 6, fig. 6; de même les points de Af_1 aux points de la courbe 2, et l'on peut pour chaque courbe de la fig. 6 mener dans la fig. 7 une courbe correspondante. Suivons la droite f_6A de f_6 vers A, ce qui veut dire que, dans la solution de phénol et d'aniline dans le rapport de 37,5 : 62,5, nous introduisons de plus en plus d'eau. On arrive d'abord à la courbe $d_1\ c_1$, la courbe binodale de 50°, puis la courbe binodale a_2c_2 de 68°, plus tard encore a_3c_3, de 95°, et finalement le point K_6 sur la courbe binodale de 148°. De f_6 jusque K_6 la température s'est donc toujours élevée; en f_6 toutefois elle prend sa valeur maxima, attendu que de K_6 jusque A on rencontre toujours des températures plus basses, savoir 95°, 68° et 50°. Comme nous l'avons déjà vu plus haut, le point de plissement parcourt la courbe $a_2\ a_3\ a_4\ a_5$; il y a donc aussi sur la droite Af_6 un point de plissement, savoir a situé entre les points a_3 et a_4. Comme a_4 appartient à la température de K_6, a appartiendra à une température plus basse. Il y a donc sur la courbe 6 de la fig. 6 un point de plissement, qui toutefois ne coïncidera pas en général avec K_6.

Des considérations analogues s'appliquent à toutes les droites menées par A. Sur chacune d'elles est situé un point K, c'est-à-dire une température maxima ou critique, et un point a, c'est-à-dire un point de plissement ou une solution critique. On obtient donc dans le triangle deux courbes, savoir $a_2\ K_2\ K_6\ a_5$ et $a_2\ a_3\ a_4\ a_5$. La première est la courbe des températures critiques, la deuxième celle des solutions critiques ou des points de plissement.

Recourons à présent à une représentation dans l'espace, telle que dans la fig. 8. Pour obtenir celle-ci, nous nous figurerons les diverses isothermes de la fig. 7 portées l'une derrière l'autre, et perpendiculairement, sur l'axe des températures. Dans le plan $A—P—T$ s'exprime l'équilibre entre l'eau et le phénol seuls; il est représenté par la courbe $d_1\ a_2\ a_1$. Le point a_2 est un point critique, attendu qu'ici deux phases liquides deviennent identiques. L'équilibre entre l'eau et l'aniline seuls est représenté dans le plan A-An-T, et indi-

qué par la courbe $c_1\ a_5\ b_1$, avec le point critique a_5. Entre les deux courbes $d_1\ a_2\ a_1$ et $c_1\ a_5\ b_1$ s'étend un plan, qui exprime les solutions pouvant être en équilibre entre elles. Ce plan est partagé par la

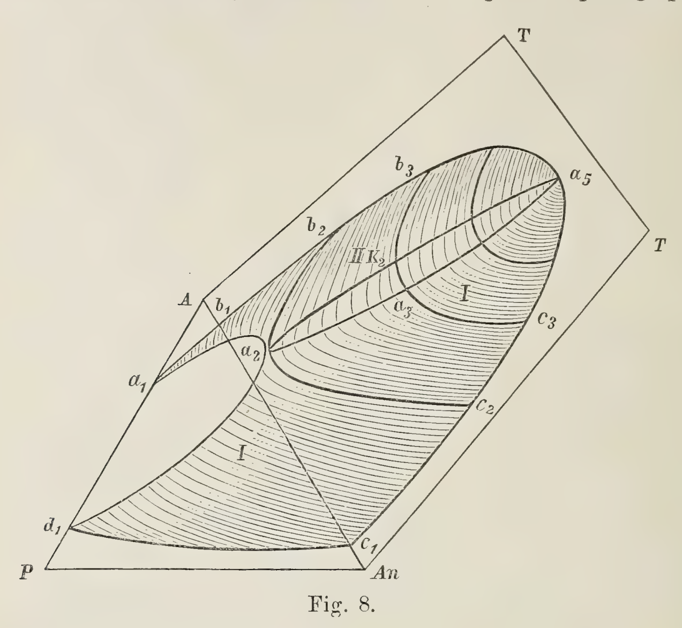


Fig. 8.

courbe des solutions critiques $a_2\ a_3\ a_5$ en deux portions, I et II. Chaque point de l'une des deux portions est conjugué avec un point de l'autre; chaque solution de la portion I peut donc être en équilibre avec une solution déterminée de la portion II.

Menons un plan par le côté A-T; ce plan coupera les deux portions I et II de la surface. Or si l'on songe que pour tous les points de ce plan la proportion de phénol et d'aniline est la même, on s'aperçoit aisément que les courbes d'intersection doivent concorder avec celle de la fig. 6. Si l'on prend par exemple sur le côté P—An un point f_2, tel que $Pf_2 = 11,58$ et par suite $Af_2 = 88,42$, et si l'on mène le plan $f_2\,A$—T; alors la courbe d'intersection correspondra à la courbe 2 de la fig. 6. Le point d'intersection de ce plan avec la courbe $a_2\ a_3\ a_5$ donne une solution critique, dans laquelle la proportion de phénol et d'aniline est 88,42 : 11,58; le point d'intersection avec la courbe a_2 $K_2\ a_5$ donne la température critique et correspond donc au point K_2 de la courbe 2.

Pour mieux apprendre à connaître les équilibres dans ce système, j'ai encore déterminé d'autres courbes. Supposons en effet menés des plans par les côtés *An*—*T*, nous obtiendrons de nouveau des courbes d'intersection; et attendu que pour chaque point de ce plan la proportion d'eau et de phénol reste la même, il en sera de même pour les divers points de ces courbes d'intersection. Menons d'abord un plan par *An*—*T* et le point a_2. On obtient alors une courbe, qui se dirige de a_2 vers les hautes températures, atteint une température maximum, et se dirige ensuite vers les basses températures. Dans la fig. 9 cette courbe est représentée par $a_2 r_2 s_2$, et doit, comme il est facile de le voir, débuter en un point a_2 sur l'axe *T*. La position de cette courbe est donnée par les dosages qui suivent.

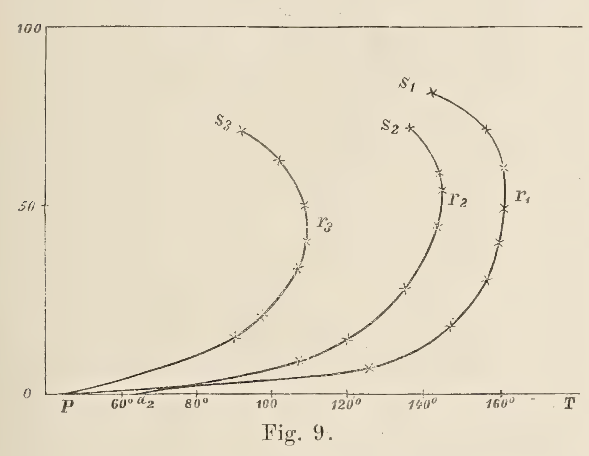


Fig. 9.

Composition de la solution binaire phénol et eau : sur 100 mol. ($P + A$) 9,6 mol. phénol (courbe $a_2 r_2 s_2$).

Temp.	± 68°	105°	120°	135°	144°
Aniline % en gr.	0	8,3	14,7	26,5	43,7
Temp.	145°	144°	± 137°		
Aniline % en gr.	54,0	58,8	70,6		

Comme on s'en aperçoit, la courbe $a_2 r_2 s_2$ débute au point a_2 sur l'axe *T* vers 68°, attendu que la solution ne renferme pas encore ici d'aniline, mais simplement du phénol et de l'eau. Les deux derniers constituants sont pris en proportion très rapprochée de celle de la solution critique de l'eau et du phénol. Cette solution correspond donc à la solution critique a_2 figs. 7 et 8.

Menons à présent un autre plan par la droite *An*—*T* de la fig. 8.

Prenons sur la courbe $a_1 a_2$ un point, correspondant à la température de 46° et renfermant 10,8 % phénol, ou bien, sur 100 mol. d'eau et de phénol, 22 mol. de phénol. La courbe d'intersection que l'on obtient peut se déduire des dosages suivants.

Composition de la solution binaire phénol et eau: sur 100 mol. $P + A$ 2,2 mol. phénol (courbe $p r_1 s_1$).

Temp.	46°	127°	148°	157°	160°
Aniline °/₀ en gr.	0	8,4	18,1	29,3	39,6
Temp.	162°	161,5°	± 157°	± 142°	
Aniline °/₀ en gr.	48,5	60,7	70	80,2	

La courbe $p r_1 s_1$, que l'on obtient au moyen de ce tableau, est représentée dans la fig. 9; elle débute de nouveau en un point p de l'axe T, attendu que la solution ne renferme pas encore d'aniline ici, mais seulement de l'eau et du phénol en proportion telle que les deux couches, qui se forment à température ordinaire, disparaissent à 46°. La température critique ou maximum, que l'on atteint sur cette courbe, est d'environ 162° et est représentée par r_1. En général les solutions des températures critiques r_1, r_2 et r_3 sur ces courbes d'intersection représenteront donc aussi peu des solutions critiques que dans le cas des points K_2, $K_3 \dots . K_8$ de la fig. 6.

Nous avons dans la fig. 8 mené déjà par $An—T$ deux plans, savoir un plan par le point critique a_2 et un autre par un point sur la courbe $a_1 a_2$. Menons à présent encore un plan par $An—T$ et un point de la courbe $d_1 a_2$. Nous avons pris sur la courbe $a_1 a_2$ un point à la température de 46°; prenons à présent sur $d_1 a_2$ un point à la même température. Nous devons donc prendre une solution qui renferme 63,7 °/₀ de phénol, ou sur 100 mol. de phénol + eau 25,1 mol. de phénol. J'obtins avec cette solution les résultats suivants:

Composition de la solution binaire phénol + eau: sur 100 mol. $(P + A)$ 25,1 mol. phénol (courbe $p r_3 s_3$).

Temp.	46°	90°	97°	107°	109°
Aniline °/₀ en gr.	0	14,8	20,9	33,2	39,9
Temp.	108,5°	102°	92°		
Aniline °/₀ en gr.	49,1	61,8	69,5.		

On obtient au moyen de ce tableau la courbe $p r_3 s_3$, qui présente en r_3 une température maximum. Il est clair, en vertu de ce qui précède, que cette courbe part également du point p. Les deux courbes partant du point p, savoir $p r_3 s_3$ et $p r_1 s_1$ ont un trajet complètement différent, attendu que r_1 et r_3 sont situés à des températures très différentes. De plus la courbe $p r_1 s_1$ coupe la courbe $a_2 r_2 s_2$, ce qui n'est pas le cas avec la courbe $pr_3 s_3$.

De chaque point situé sur l'axe T au-dessous de a_2 (68°) partent donc deux courbes; mais une courbe seulement du point a_2 lui-même. Je reviendrai encore dans la suite sur ces courbes. On devrait encore maintenant pouvoir mener des plans par l'axe $P—T$; je n'ai pas toutefois déterminé de courbes d'intersection, parmi toutes celles qui peuvent ici prendre naissance; on verra aisément par ce qui précède quelles sont les courbes que l'on obtiendra.

D. La courbe des températures maxima.

Nous avons vu par ce qui précède que l'on distingue deux courbes, celle des températures maximum ou critiques et celle des solutions critiques ou des points de plissement. Je désignerai dans la suite la première de ces courbes par courbe M, la seconde par courbe P.

Je donnerai ci-dessous quelques considérations théoriques relatives à ces deux courbes; pour le moment, je me contenterai de rapporter quelques recherches expérimentales relatives à la courbe M. A cet effet, considérons encore une fois les diverses courbes de la fig. 6. Sur chacune de ces courbes il y a un point K, exprimant la température maximum, à laquelle on peut encore observer deux couches liquides. C'est ainsi que le point K_1 correspond à 68° environ; la température la plus élevée à laquelle, dans le système eau-phénol, puissent encore se former deux couches liquides, est donc d'environ 68°. Considérons à présent la courbe 2; en chaque point de cette courbe le rapport du phénol et de l'aniline est le même, savoir sur 100 mol. $P + An$ 11,58 mol. d'aniline. Partons donc d'une solution binaire de phénol et d'aniline, qui sur 100 mol. renferme 11,58 mol. d'aniline, et ajoutons de l'eau; alors il se forme deux couches liquides; la température la plus élevée, à laquelle l'addition d'eau puisse encore faire apparaître deux couches

liquides, est représentée par K_2 et, comme le montre la fig. 6, correspond à 95°. Partons d'une autre solution binaire de phénol et d'aniline; nous obtiendrons de nouveau une autre température maxima ou critique; si la solution binaire renferme p. ex. sur 100 mol. $P + An$ 25,4 mol. d'aniline, la température critique, représentée dans la fig. 6 par K_3, est de 114—115°. La température de mélange critique d'une solution binaire, après addition d'eau, est donc une fonction de la composition de la solution binaire. On peut donc, au moyen de la fig. 6 et du tableau rapporté ci-dessus, arriver au nouveau tableau qui suit:

0	11,58	25,4	37,3	50	62,8	76,07	87,66	100
68°	95°	114—115°	127°	139—140°	148°	155,5°	163°	167°

La première ligne de ce tableau donne les compositions des solutions binaires de phénol et d'aniline, exprimées en mol. aniline sur 100 mol. $P + An$. La deuxième ligne donne les températures de mélange critique de ces solutions quand on ajoute de l'eau. On voit par ce tableau que la température de mélange critique de ces solutions binaires augmente, à mesure qu'elles renferment plus d'aniline.

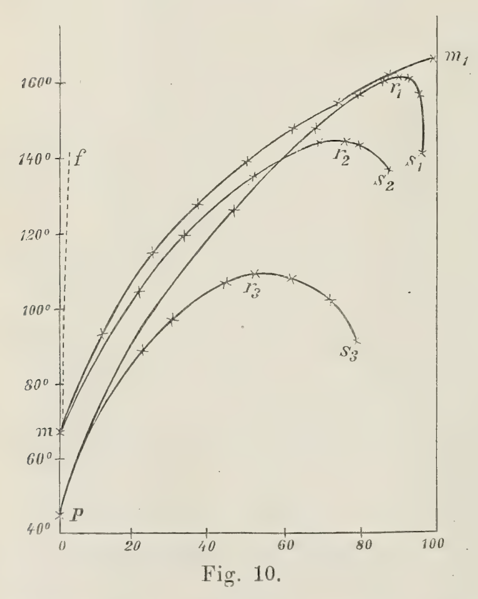


Fig. 10.

Le tableau précédent a servi à construire la courbe mm_1 de la fig. 10; comme chaque point de cette courbe exprime la température de mélange critique des solutions binaires de phénol et d'aniline, cette courbe représente donc la courbe M. Elle aboutit en deux points m et m_1. Le point m exprime la température de mélange critique du phénol seul, après addition d'eau; le point m_1, de même, celle d'aniline seul, après addition d'eau. Les deux points m et m_1 ne sont donc pas seulement des points de la courbe M, mais en outre des points de la courbe P. La courbe P doit donc également, dans la fig. 10, aller du

point m au point m_1 ; je n'en ai pas toutefois déterminé le trajet. Cependant il est facile de voir qu'elle doit toujours être située au-dessous de la courbe maximum mm_1, malgré qu'en général elle puisse encore, outre aux points m et m_1, rencontrer cette courbe M en divers points. Je considérerai ceci de plus près dans la suite.

Dans la figure précédente, nous avons considéré la température critique de dissolution comme une fonction de la teneur en aniline de la solution binaire; la teneur en eau est toutefois aussi une fonction de la teneur en aniline de la solution binaire, de telle sorte que l'on peut obtenir encore une autre courbe, quand dans la fig. 10 on considère au lieu de la température critique de mélange le degré d'hydratation. Mais cette courbe n'a pas été dessinée dans la figure; les deux courbes ensemble détermineraient complètement la courbe M.

Considérons encore une fois la fig. 7, dans laquelle la courbe M est exprimée par $a_2 K_2 K_6 a_5$, et supposons le sommet An joint au point a_2 sur le côté P—A par une droite. En chaque point de cette droite le rapport d'eau et de phénol est le même. Partant de a_2, c'est-à-dire d'une température d'environ 68°, nous verrons sans peine que l'on commence par couper les isothermes des températures plus élevées, pour rencontrer ensuite une isotherme pour laquelle la température est maximum. Plus tard, ce sont encore des isothermes de températures plus basses qui sont coupées, et l'on obtient ainsi la courbe $a_2 r_2 s_2$ de la fig. 9.

Nous considérerons à présent cette courbe d'une tout autre manière. Le point a_2 exprime la solution critique de l'eau et du phénol; et les divers points de la courbe $a_2 r_2 s_2$ expriment comment se modifie la température de mélange de cette solution se modifie par l'addition d'aniline. Les températures de mélange et les compositions correspondantes des solutions sont données par le tableau suivant.

T	Mol. P	Mol. An	Mol. A	Mol. An sur 100 mol. ($P + An$).
68°	9,6	0	90,4	0
105,5	9,4	2,42	88,17	20,46
120	9,2	4,5	86,29	32,83
135	8,77	9,01	82,22	50,68
144	7,95	17,45	74,59	68,69
145	7,30	24,26	68,43	76,88
144	6,93	28,06	65,01	80,18
± 137	5,81	39,65	54,54	87,20

Il va de soi que dans ce tableau le rapport des molécules de phénol et d'eau est pour chaque température le même; or le rapport des molécules de phénol et d'aniline dépend de la température, et je l'ai exprimé en molécules d'aniline sur 100 mol. aniline + phénol. Si maintenant nous voulons au moyen de ce tableau construire une courbe dans la fig. 10, nous devrons prendre comme abscisses les molécules d'aniline sur 100 mol. $P + An$, et comme ordonnées la température de mélange de ces solutions. On obtient ainsi la courbe mr_2s_2, qui présente en r_2 une température maximum et est située en entier au-dessous de la courbe maximum mm_1.

On pourrait aussi partir d'une autre solution d'eau et de phénol, p. ex. d'une solution qui sur 100 mol. $P + A$ renferme 2,2 mol. de phénol. Ajoutons de nouveau de l'aniline à cette solution, et déterminons les températures de mélange, nous obtiendrons le tableau suivant:

T	Mol. P	Mol. An	Mol. A	Mol. An sur 100 Mol. $P + An$.
46°	2,2	0	97,8	0
127	2,2	1,92	95,89	46,57
148	2,14	4,49	93,36	67,68
157	2,06	8,24	89,69	79,99
160	1,97	12,30	85,73	86,18
162	1,87	16,65	81,48	89,9
161—162	1,69	24,69	73,62	93,6
± 157	1,50	33,09	65,40	95,6
± 142	1,20	46,32	52,47	97,4.

Ce tableau permet de construire la courbe pr_1s_1 de la fig. 10, qui a en r_1 une température maximum. Comme on le voit, l'addition d'aniline commence par élever la température de mélange, mais l'abaisse ensuite. La courbe pr_1s_1 est tangente, comme le montre la figure, à la courbe Mmm_1 en un point; je reviendrai là-dessus dans la suite.

Supposons à présent une solution binaire d'eau et de phénol, qui sur 100 mol. renferme 25,1 mol. de phénol. La température de mélange de cette solution, de même que celle de la solution binaire précédente, correspond à 46°. La température de mélange est également modifiée par l'addition d'aniline, comme on le voit par le tableau qui suit:

T	Mol. P	Mol. An	Mol. A	Mol. An sur 100 Mol. $P + An$.
46°	25,1	0	74,9	0
90	23,56	6,51	66,93	21,64
97	22,79	9,57	67,63	29,58
107	21,08	16,37	62,55	43,72
109	19,86	21,35	58,79	51,93
108,5	18,18	27,84	53,97	60,48
102	15,3	39,29	45,40	71,79
92	13,18	47,69	39,13	78,35

Ce tableau permet de construire la courbe pr_3s_3 de la fig. 10, qui se dirige à partir de p vers les hautes températures, atteint en r_3 la température maximum et s'infléchit ensuite vers les basses températures. L'addition d'aniline commence donc par élever la température de mélange, pour l'abaisser ensuite. La courbe maximum mm_1 de la fig. 10 correspond à la courbe maximum $a_2K_2K_6a_5$ de la fig. 7. Et la courbe maximum de la fig. 7 a été obtenue au moyen de droites menées du sommet A, et tangentes à la courbe binodale. Le lieu géométrique de ces points de tangence donne la courbe M. La figure montre sans peine que l'on peut toutefois mener d'autre tangentes du sommet An, dont les points de tangence aux courbes binodales donnent une nouvelle courbe M, qui aboutira également en a_5, mais au lieu de partir de a_2, part d'un point inconnu dans l'intérieur du triangle. Pour déterminer cette courbe M on devra donc partir de solutions binaires d'eau et de phénol, et déterminer la température de mélange critique quand on a ajouté de l'aniline. Trois de ces températures critiques doivent se déduire des courbes de la fig. 9 ou des trois courbes mr_2s_2, pr_1s_1 et pr_3s_3 de la fig. 10. Un quatrième point est la température critique de l'eau et de l'aniline, de sorte que l'on obtient:

0	2,2	9,6	25,1
167°	162°	146°	110°

La première ligne donne les molécules de phénol sur 100 mol. $P + A$ de la solution binaire, la deuxième les températures de mélange critique, quand on ajoute à ces solutions binaires de l'aniline. Ce tableau permet de construire dans la fig. 11 la courbe mm_1. On voit que la

température de mélange critique des solutions binaires d'eau et de phénol est d'autant plus basse, lors de l'addition d'aniline, que la solution binaire renferme plus de phénol.

Nous avons considéré à présent deux courbes *M*; la première, savoir mm_1 dans la fig. 10, a été obtenue en menant dans la fig. 7 des tangentes du sommet *A* aux courbes binodales. Cette première courbe *M* exprime les températures critiques, que l'on obtient quand on ajoute de l'eau aux solutions binaires de phénol et d'aniline. La deuxième courbe *M* s'obtient quand du point *An* on mène des tangentes aux courbes binodales. Cette courbe exprime les températures critiques des solutions binaires d'eau et de phénol, après addition d'aniline. On peut encore se demander si, partant de solutions d'eau et d'aniline, on peut aussi par l'addition de phénol obtenir des températures critiques. Je n'ai pas abordé cette question expérimentalement, mais théoriquement elle est aisée à résoudre, attendu que cette courbe *M* s'obtient, si elle est possible, en menant du point *P* des tangentes aux courbes binodales.

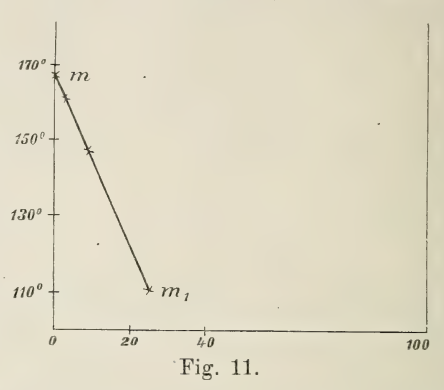


Fig. 11.

J'ai encore déterminé la courbe *M* dans divers autres systèmes, p. ex. dans le système: eau, *NaCl* et phénol. Dans la fig. 12 la courbe I exprime de nouveau les équilibres entre l'eau et le phénol seuls; la courbe II a été obtenue en prenant, au lieu d'eau, une solution de *NaCl* renfermant 0,987 % *NaCl* ou sur 100 mol. *A* + *NaCl* 0,307 mol. *NaCl*. Les dosages sont donnés dans le tableau qui suit:

Composition de la solution binaire eau + *NaCl*: sur 100 mol. (*A* + *NaCl*) 0,307 mol. *NaCl*.

Temp.	0,5°	53,5°	67,5°	73°
Phénol %	5,9	10,4	15,6	21,3
Temp.	75,5°	77,5°	78°	78°
Phénol %	28,3	40,9	41	49,6
Temp.	73°	53°	7°	
Phénol %	60,4	72,1	83,2.	

La température critique est représentée dans la fig. 12 par K_2 et est 78°. On s'apercevra qu'une petite quantité de *NaCl* a une influence considérable sur la température critique de l'eau et du phénol; elle

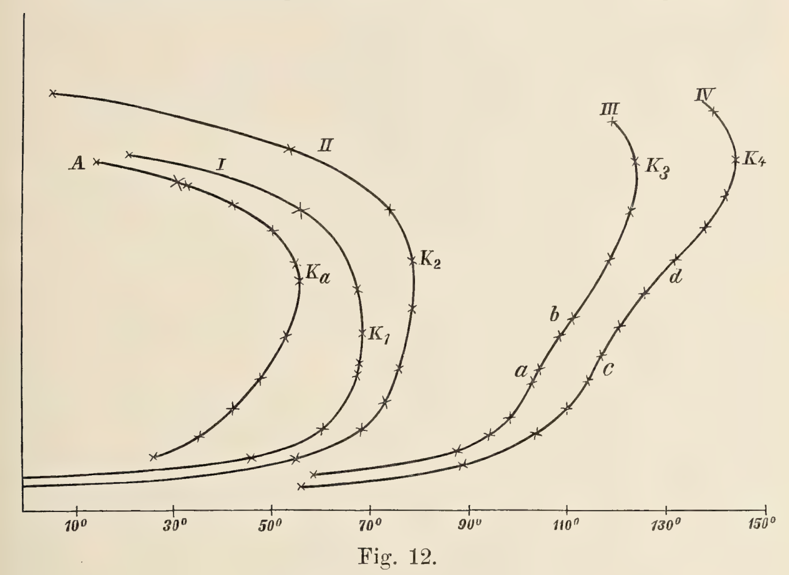


Fig. 12.

s'élève notamment de 10° environ, quand au lieu d'eau on prend une solution aqueuse de *NaCl*, renfermant 0,987 % *NaCl*.

Supposons à présent une solution aqueuse qui renferme 4,912 % *NaCl* ou sur 100 mol. *A* + *NaCl* 1,56 mol. *NaCl*. Les équilibres obtenus sont exprimés par la courbe III que l'on pourra construire au moyen des dosages suivants:

Composition de la solution binaire eau + *NaCl*: sur 100 mol. *A* + *NaCl* 1,56 mol. *NaCl*.

Temp.	57,5°	85,5°	92,5°	97,5°
Phénol %	6,8	11,7	14,5	18,2
Temp.	103°	104,5°	107,5°	110,5°
Phénol %	24,5	27,1	34,5	37,8
Temp.	110,5°	117	121,5°	122,5
Phénol %	38,0	49,6	59,2	69,8
Temp.	118,5°			
Phénol %	76,4.			

Comme le montre la courbe III de la fig. 12, la portion inférieure de cette courbe ne tourne pas toujours sa convexité vers le bas; elle a en effet deux points d'inflexion dans le voisinage des points *a* et *b*.

La température critique est exprimée par le point K_3 et correspond donc à 123° environ, de telle sorte que la température critique de mélange du phénol s'élève de 68° à 123°, quand on prend au lieu d'eau une solution aqueuse renfermant 4,912 % *NaCl*.

Pour déterminer la courbe IV j'ai pris une solution aqueuse renfermant 6,47 % *NaCl*, ou sur 100 mol. $A + NaCl$ 2,08 mol. *NaCl*. Les dosages suivants indiquent la position de cette courbe:

Composition de la solution binaire eau + *NaCl*: sur 100 mol. $A + NaCl$ 2,08 mol. *NaCl*.

Temp.	55°	87°	102°	109°	113°
Phénol %	5,4	9,7	15,0	19,7	24,8
Temp.	116,5°	120°	125°	131,5°	137°
Phénol %	30,3	35,5	42,1	49,7	55,5
Temp.	140,5°	143°	139°		
Phénol %	62,3	70,2	78,8.		

Cette courbe, comme le montre la figure, a de nouveau deux points d'inflexion, savoir *c* et *d*. La température critique, exprimée par le point K_4, a été portée de 68° à 143° environ. Pour construire la courbe *M* dans ce système nous prenons les points K_1, K_2, K_3 et K_4 des courbes précédentes. Nous obtenons alors le tableau suivant:

0	0,307	1,56	2,08
68°	78°	123°	143°

La première rangée donne les molécules *NaCl* sur 100 mol. eau + *NaCl* de la solution binaire; la deuxième les températures critiques de mélange que l'on obtient quand on ajoute du phénol à ces solutions binaires. Supposons dans la fig. 10 portées sur l'axe des *x* au lieu des nombres des molécules d'aniline sur 100 mol. phénol + aniline le nombre des molécules de *NaCl* sur 100 mol. $A + NaCl$; nous obtiendrons la courbe ponctuée *mf*, qui suit de très près l'axe des *y*.

Nous avons reconnu dans les exemples précédents que la température critique de mélange d'aniline et d'eau est abaissée par l'addition de phénol, tandis que celle du phénol et de l'eau est élevée par l'addition d'aniline et de $NaCl$. Ce dernier cas: élévation de la température critique du mélange d'eau et de phénol, peut être encore réalisé, ainsi que l'a démontré M. VAN DER LEE [1]), par élévation de la pression. L'abaissement de cette température est toutefois également possible; je donnerai encore un exemple. Quand on se sert au lieu d'eau d'une solution d'alcool éthylique dans l'eau, la température du phénol est abaissée, comme il résulte des dosages suivants:

Composition de la solution binaire eau + alcool: 11,18 % d'alcool ou sur 100 mol. eau + alcool 4,6 mol. d'alcool.

Temp.	24,8°	34,4°	41,4°	46,7°
Phénol %	10,0	14,4	19,6	25,4
Temp.	51,9°	54,2°	54,1°	48,5°
Phénol %	34,9	44,5	48,2	55,2
Temp.	41,4°	33,1°	27,2°	15°
Phénol %	61,3	64,9	66,9	70,3

La courbe qui résulte de ces dosages est également représentée dans la fig. 12; c'est la courbe A, dont la température de mélange critique K_a correspond à 54,5° environ. On voit donc que la température critique est abaissée d'environ 13,5°.

Il y a encore des courbes M d'une tout autre forme que les précédentes. Une pareille courbe se rencontre dans l'équilibre précédemment décrit [2]): eau, alcool éthylique et nitrile succinique. Dans la fig. 1, les deux courbes binodales qui peuvent se rencontrer dans ce système sont représentées par $a\,z\,b$ et $a_1 z_1 b_1$. On peut mener à présent par le point N, qui exprime le nitrile succinique, deux tangentes, l'une à la courbe binodale azb, l'autre à la courbe binodale $a_1 z_1 b_1$. Nous obtenons donc à cette température deux points de la courbe M, de telle sorte que cette courbe doit avoir une température soit maximum ou minimum. Dans

[1]) Dissertation d'Amsterdam.

[2]) Voir ci-dessus, pp. 47 ssv.

le présent cas toutefois, comme nous le verrons, c'est une température minimum [1]). Comme l'élévation de température rapetisse les deux courbes binodales, et qu'à 31,5° la courbe $b_1 z_1 a_1$ disparaît en un point du côté N—Al, il ne reste plus au-dessus de cette température qu'un seul point de la courbe M, qui ne disparaît qu'à 56,5°, quand $a z b$ est ramené à un point du côté N—A. L'abaissement de température rapproche constamment les deux courbes; cela est aussi le cas pour les deux points z et z_1 de la courbe F. Supposons à présent la température tellement abaissée que les deux courbes binodales se confondent avec les deux points z et z_1; alors les deux courbes M et F coïncideront en ce point, et l'on obtient sur les deux courbes la température minimum.

Pour obtenir la position de la courbe M, nous prenons les deux figs. 3 et 4 du système: eau, alcool et nitrile succinique (loc. cit.). Les températures critiques y sont représentées par d, d_1, d_2 . . . . . On obtient donc

0	5,7	12,1	25,9	30,1	66,6
56°	41,5°	30,5°	12°	7,5°	8,5°

70,4	84,6	100
11°	21°	31,5°.

La première ligne du tableau exprime la composition des solutions binaires d'eau et d'alcool, en mol. d'alcool sur 100 mol. eau + alcool. La deuxième ligne donne les températures critiques que l'on obtient quand on ajoute à ces solutions binaires du nitrile succinique. Quand la solution binaire renferme 0 mol. alcool, on n'a affaire qu'à la température critique de l'eau et du nitrile seuls, c'est-à-dire 56°; quand la solution renferme 100 mol. alcool, la température critique est 31,5° savoir celle de l'alcool et du nitrile seuls. C'est au moyen du tableau ci-dessus qu'a été construite la fig. 13. La portion d_1 et d_2 de la courbe M a été ponctuée, parce qu'elle n'a pas été déterminée. Du point d_1 jusque 5,5°, elle se dirige encore vers les basses températures; de même du point d_2 jusque 4,5°; mais au-delà la courbe M ne fournit plus, par la

[1]) Je donnerai plus tard un exemple d'une courbe M à température maximum. Elle se rencontre dans le système eau, phénol, acétone.

formation de phases solides, que des solutions moins stables. J'ai souvent observé ces solutions, mais sans pouvoir déduire des dosages le trajet de la portion instable. Il est toutefois très probable que si l'on prolonge

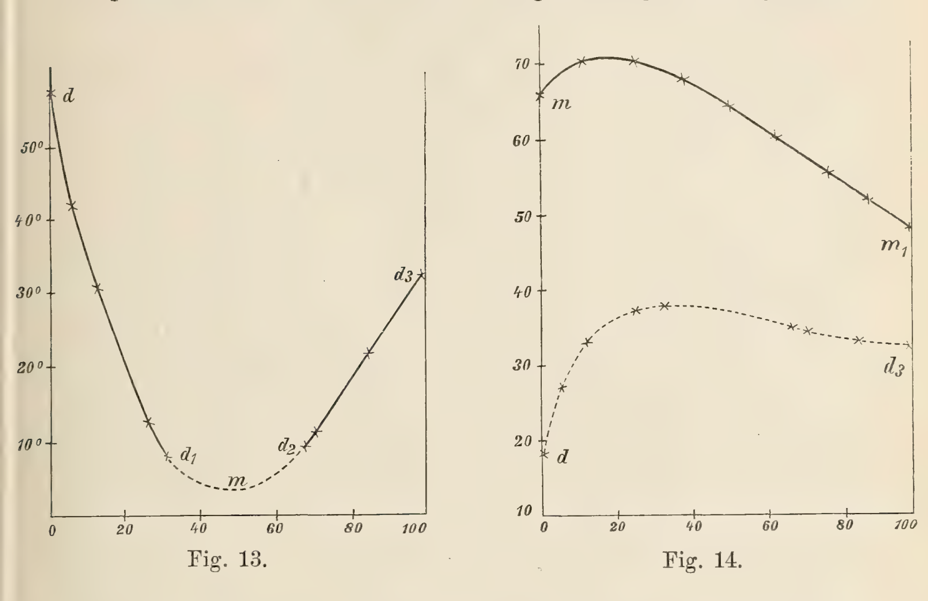


Fig. 13. Fig. 14.

les deux portions dd_1 et d_3d_2 dans la partie instable, elles vont concoucourir en *m*, en donnant naissance, vers 3°, à une température minimum. La figure permet de reconnaître aisément que la température critique du nitrile succinique en présence de solutions binaires d'eau et d'alcool dépend de la composition de ces solutions binaires. L'addition d'alcool commence par abaisser la température critique, pour la faire passer ensuite dans la portion instable où elle atteint un minimum; cette température retourne ensuite dans la portion stable et s'élève constamment à mesure que l'addition d'alcool se prolonge.

Nous avons vu dans ce qui précède que la température critique est une fonction de la composition de la solution binaire; mais la composition de la solution ternaire doit être également considérée comme une fonction de celle de la solution binaire. C'est ce que montre d'ailleurs la fig. 7, puisqu'à chaque point f sur le côté PAn correspond un point K; p. ex. à f_2 correspond K_2; à f_6 K_6. En chacun de ces points j'ai déterminé non seulement la température mais encore la composition; de telle sorte que la composition de la solution ternaire appartenant

à la température critique, est une fonction de la composition de la solution binaire.

Nous pouvons donc obtenir de nouveau une courbe *M*, quand au lieu de prendre comme ordonnées la température critique et la composition de la solution binaire nous prenons les compositions des solutions ternaire et binaire. Considérons à présent les figs. 10 et 14. Dans la fig. 10 j'ai pris comme abscisses la composition des solutions binaires de phénol et d'aniline et comme ordonnées la température critique de ces solutions avec de l'eau; dans la fig. 14 j'ai pris de nouveau comme abscisses la composition des solutions binaires, mais comme ordonnées la teneur en eau de ces solutions. Les deux courbes mm_1 des figs. 10 et 14 donnent donc ensemble les températures et les compositions des courbes *M* en fonction des compositions des solutions binaires. Pour trouver les compositions des solutions ternaires, considérons de nouveau la fig. 6, et déduisons-en les compositions des points K_1, $K_2 \ldots\ldots K_9$. Ainsi que le montre la figure, il est toutefois très difficile de déduire exactement la composition de ces points, attendu que les diverses courbes présentent au voisinage de ces points un trajet sensiblement vertical. Les compositions données dans le tableau suivant ne peuvent donc être considérées que comme approximatives.

0	11,58	25,4	37,3	50	62,8
67	70	70	68	64	60

76,07	87,66	100
55	52	48.

La première ligne donne les compositions des solutions binaires d'aniline et de phénol, exprimées en molécules d'aniline sur 100 mol. phénol + aniline. La deuxième donne les quantités d'eau pour cent que doivent renfermer les solutions pour qu'elles puissent atteindre les températures critiques. Considérons les courbes mm_1 des deux figures 10 et 14. Il résulte de la fig. 10 que si l'on augmente la teneur en aniline de la solution binaire, la température critique s'élève constamment, et passe notamment de 68 à 167°; la fig. 14 d'autre part montre que la teneur en eau des solutions maximum augmente d'abord puis diminue.

J'ai dessiné une courbe *M* analogue dans la fig. 14 pour les solutions d'eau, d'alcool et de nitrile succinique; c'est la courbe ponctuée

dd_3, qui exprime donc avec la courbe dd_3 de la fig. 10 les températures critiques et les compositions des solutions maximum. On peut déduire des figs. 3 et 4 (voir ci-dessus, pp. 50 et 56), le tableau suivant:

0	5,7	12,1	25,9	30,1
18	27	33	37	37

66,6	70,4	84,6	100
35	34	33	32.

La ligne supérieure donne les compositions des solutions binaires d'eau et d'alcool, exprimées en molécules d'alcool sur 100 mol. de la solution binaire; la rangée inférieure les molécules de nitrile succinique, que renferment 100 mol. de la solution ternaire. On doit donc dans ce cas se figurer que dans la fig. 14 sont portées sur l'axe des x, la composition de la solution binaire d'eau et d'alcool, et sur l'axe des y le nombre de molécules de nitrile succinique sur 100 mol. de la solution ternaire.

E. Equilibre avec les phases solides.

Introduction.

J'ai déjà souvent, dans de précédents mémoires, rapporté des exemples de systèmes dans lesquels des phases solides sont en équilibre avec deux couches liquides. Cependant les phases solides n'étaient jamais autre chose que les constituants: mais dans le système qui nous occupe actuellement, outre les trois constituants solides: glace, phénol et aniline, il apparaît encore une combinaison binaire solide $C_6H_5OH.C_6H_5NH_2$. Si l'on songe de quelle complication sont susceptibles les équilibres prenant naissance dans les systèmes ternaires, où il n'apparaît qu'une seule phase liquide [1]), on verra facilement que l'apparition de deux couches liquides rend les phénomènes encore plus compli-

[1]) Voir p. ex. les équilibres dans le système: H_2O; HCl, $FeCl_3$, *Zeitschr. f. physik. Chem.*, Bd. 15, p. 588.

qués. C'est pourquoi je commencerai par traiter quelques cas simples.

Considérons les trois constituants *A* (eau), *P* et *An*; admettons qu'il y ait une combinaison binaire de *P* et *An*, que nous désignerons par *C*. Dans la fig. 15, où les trois constituants sont représentés par les sommets *A*, *P* et *An*, le point *C* doit donc être situé sur le côté *PAn*. Pour rester dans l'équilibre eau, phénol et aniline, nous admettrons ensuite que deux couches liquides sont impossibles dans le système *P*—*An*, mais possibles dans les deux systèmes *A*—*P* et *A*—*An*. On peut encore à présent distinguer trois cas complètement séparés. Supposons en effet que l'on refroidisse l'un des systèmes binaires où deux couches liquides sont possibles, p. ex. *A*—*X*. Alors à une température déterminée, la température de transition, il prendra naissance à côté des deux couches liquides une phase solide. Cette phase peut être, ou bien *A*, c'est-à-dire de la glace, ou bien le constituant solide *X*, ou bien une combinaison de *A* et *X*. Aussi dans les systèmes eau-éther et eau-aniline, le refroidissement fera apparaître de la glace en présence des deux couches liquides; dans le système eau-nitrile succinique toutefois, il se formera dans les mêmes conditions, en présence des deux couches liquides, du nitrile succinique solide. Laissant de côté l'apparition d'une combinaison, nous aurons donc à distinguer les cas suivants:

1°. Le refroidissement donne naissance dans le système *A*—*An* au constituant solide *An*, et dans le système *A*—*P* au constituant solide *P* en présence des deux couches liquides;

2°. Le refroidissement donne naissance dans les deux systèmes *A*—*An* et *A*—*P*, en présence de deux couches, à de la glace;

3°. Le refroidissement donne naissance, dans l'un des systèmes, p. ex. *A*—*An*, à de la glace, et dans l'autre, c'est-à-dire *A*—*P*, au constituant solide *P* en présence des deux couches liquides.

Considérons maintenant d'un peu plus près le premier cas. Il y a, dans la fig. 15, sur le côté *AP* du triangle, trois points, ceux notamment où se terminent les deux courbes 1 et la courbe 5. Les points terminaux de la courbe 1 expriment les deux solutions, qui peuvent être en équilibre entre elles et avec du *P* solide. Or cet équilibre, $P + S_d + S_c$, qui n'est formé que des constituants *P* et *A*, et où S_d exprime la couche diluée, S_c la couche concentrée, ne prend naissance qu'à une température déterminée, la température de transition T_p de ce système. Ajoutons maintenant à ce système le constituant *An*; ce constituant se

distribuera entre les deux couches S_d et S_c; et l'on devra à présent changer la température pour conserver le système $P + S_d + S_c$. Comme il a été montré antérieurément [1]), l'addition d'un troisième constituant peut également bien élever ou abaisser la température de transition.

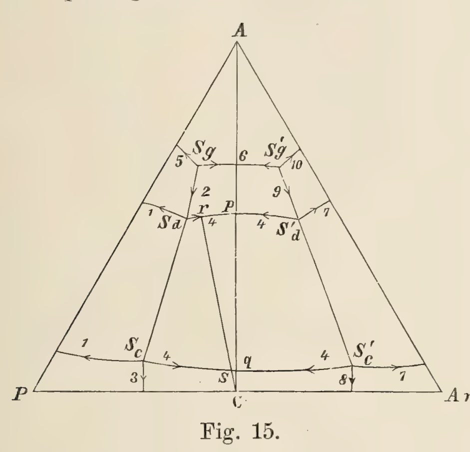


Fig. 15.

Cette température s'élève, quand le troisième constituant se dissout davantage dans S_d, elle s'abaisse quand ce même constituant se dissout davantage dans S_c. Considérons ce dernier cas; alors le système $P + S_d + S_c$ se dirigera, à partir de la température de transition T_P, vers les basses températures. Le refroidissement continu fera que ces deux couches liquides S_d et S_c changent continuellement leur composition, et on doit à présent se demander où ce système se terminera. On peut se figurer bien des cas; p. ex. celui où les deux couches liquides S_d et S_c rapprochent de plus en plus leur composition et finissent par devenir identiques. Ce cas a été observé dans divers systèmes, p. ex. dans le système eau, alcool et nitrile succinique [2]) Il peut toutefois prendre aussi naissance une troisième couche liquide, cas que j'ai observé dans le système: eau, éther et nitrile succinique [3]). Mais il peut arriver en outre que l'un des deux constituants *An* ou *A* se rencontre sous forme de phase solide; j'en ai antérieurement donné quelques exemples. Je considérerai à présent le cas où la combinaison *C* apparaît comme phase solide, de telle sorte que l'on obtienne, à une température déterminée T_V le système non variant $P + C + S_d + S_c$; la phase vapeur étant, ici comme ailleurs, négligée. Les deux couches liquides S_d et S_c sont représentées dans la figure par S_d et S_c. Le point S_c est situé à présent dans l'intérieur du triangle

[1]) H. A. LORENTZ, *Arch. Néerl.* Sér. II, T. II, 1899, pp. 174 ssv.; F. A. H. SCHREINEMAKERS, Ibid, pp. 144 ssv.

[2]) Voir ci-dessus, pp. 47 ssv.

[3]) Voir ci-dessus, pp. 1 ssv.

dont les sommets sont P, C et S_d, de telle sorte que S_c peut être constitué aux dépens des trois phases P, C et S_d. Prenant donc la réaction

$$P + C + S_d \rightleftarrows S_c,$$

nous verrons qu'il part de cette température T_V quatre équilibres savoir:

vers les basses T	$P + C + S_d$	(2)
„ „ hautes T	$P + S_c + S_d$	(1)
„ „ „ T	$P + C + S_c$	(3)
„ „ „ T	$C + S_d + S_c$	(4)

L'équilibre (1), c'est-à-dire $P + S_c + S_d$ qui se dirige vers les hautes températures, est le même que l'équilibre déjà décrit. Il est représenté dans la figure par les deux courbes (1), qui se terminent chacune en un point sur la côté PA.

Le système (3), c'est-à-dire $P + C + S_c$ n'est représenté que par une seule courbe, savoir la courbe (3); il ne se forme en effet qu'une seule couche liquide. La courbe (3) va de S_c vers les hautes températures et se termine en un point sur le côté PA, notamment entre P et C. Ce point est le point de fusion commun des constituants P et de la combinaison C. Considérons à présent le système (4), savoir $C + S_c + S_d$, qui se dirige également vers les hautes températures. Comme il se forme deux couches liquides, ce système est également exprimé par deux courbes (4), dont l'une part du point S_c, l'autre du point S_d. Je considérerai ci-dessous le trajet complet de ces courbes.

Le système (2) est représenté dans la figure par la courbe (2); il part de S_d et va vers les basses températures. Il se terminera à une température T_g, où prend naissance une nouvelle phase; admettons que ce soit de la glace. Nous obtenons donc un nouveau point quintuple avec les phases: P + glace + $C + S_g$, dans lequel S_g exprime la nouvelle solution. Le nouveau point S_g est situé dans la figure dans l'intérieur du triangle dont les sommets sont P, C et A, de sorte que nous aurons la réaction:

$$P + C + \text{glace} \rightleftarrows Sg.$$

Aux températures inferieures à T_g nous aurons donc le système $P +$

C + glace; aux températures supérieures il se forme trois systèmes: $P + C + S_g$ (2), P + glace + S_g (5), et C + glace + S_g (6).

Le système (2), c'est-à-dire $P + C + S_g$ a déjà été considéré. Le système (5), c'est-à-dire P + glace + S_g, est représenté par la courbe (5) et se termine en un point du côté PA; ce point est un point cryohydratique, puisqu'on a outre une solution de la glace et du phénol.

La courbe 6 exprime les solutions du système (6), c'est-à-dire C + glace + S_g, qui à partir de S_g se dirige également vers les hautes températures. Nous verrons dans la suite où ce système se termine.

Partons à présent du système binaire A—An. A la température de transition de ce système il y a équilibre entre An solide et deux couches liquides, dont la composition sera exprimée par les points du côté AAn où vont aboutir les deux courbes 7. Admettons encore ici que le constituant P, quand on l'ajoute, se dissolve davantage dans la couche concentrée que dans la couche diluée; alors la température de transition est abaissée. L'équilibre $An + S_d' + S_c'$ se dirige donc de la température T_a vers les basses températures, et nous admettons qu'il prend fin de nouveau à une température T_C par l'apparition de la combinaison C. Nous avons donc un point quintuple avec les phases $A + C + S_c' + S_d'$. Les compositions des deux solutions sont données dans la figure par les points S_c' et S_d'. Comme S_c' est compris dans l'intérieur du triangle $AnCS_d'$ on peut former S_c' aux dépens de ces trois phases; la réaction devient donc

$$An + C + S_d' \rightleftarrows S_c'.$$

De cette température partent donc quatre équilibres, savoir

vers les basses températures	$An + C + S_d'$	(9)
„ „ hautes „	$An + S_d' + S_c'$	(7)
„ „ „ „	$An + C + S_c'$	(8)
„ „ „ „	$An + S_d + S_c'$	(4)

Commençons par considérer l'équilibre (9), qui se dirige de T_C vers les basses températures; il est exprimé dans la figure par la courbe 9. Cette courbe se termine dans la figure, à la température T_g' en un nouveau point quintuple, quand il se forme encore de la glace comme

phase solide. On a donc les phases: $An + C +$ glace $+ S_g'$, S_g' représentant la solution avec les trois phases solides en équilibre. Comme nous avons supposé de nouveau la position de S_g' telle qu'elle tombe dans l'intérieur du triangle dont les sommets sont C, An et A, la réaction s'écrira: $An + C +$ glace $\rightleftarrows S_g'$.

On a donc aux basses températures le système $An + C +$ glace; aux hautes températures prennent naissance les trois équilibres $An + C + S_g'$ (9), $An +$ glace $+ S_g'$ (10) et $C +$ glace $+ S_g'$ (6). Le système (9) a déjà été considéré; le système (10) savoir $An +$ glace $+ S_g'$, aboutira en un point du côté AnA, c'est-à-dire au point cryohydratique du système binaire A—An. Le système (6), savoir $C +$ glace $+ S_g'$ est le même que le système antérieurement considéré $C +$ glace $+ S_g$. La courbe qui représente ce dernier système part du point S_g et se dirige vers les hautes températures: de même la courbe qui part de S_g' et qui exprime le premier des deux systèmes. Il y aura donc sur la courbe 6 une température maximum, savoir au point d'intersection de cette courbe 6 avec la droite CA [1])

Revenons au point quintuple avec les phases $An + C + S_c' + S_d'$. Des quatre systèmes qui partent de ce point, nous avons déjà considéré 7 et 9. Le système 8, savoir $An + C + S_c'$, représenté dans la figure par la courbe 8, aboutit en un point du côté PAn entre C et An; c'est le point de fusion commun de C et An. Le système 4, c'est-à-dire $C + S_d' + S_c'$, est tout à fait analogue au système $C + S_d + S_c$, considéré ci-dessus; seulement les deux couches liquides sont différentes. Où ces systèmes se termineront-ils? On peut ici aussi se figurer tous les cas mentionnés pour le système 3; j'ai déjà découvert expérimentalement tous les cas relatifs à ce dernier système: il n'en est pas ainsi pour le système 4. Considérons le cas tel qu'il est donné dans la figure. Le système $C + S_d + S_c$ se dirige des deux points S_d et S_c vers les hautes températures; l'autre système $C + S_d' + S_c'$ va également des deux points S_d' et S_c' vers les hautes températures. Comme on le voit dans la figure les deux systèmes passent l'un dans l'autre, si bien que sur les deux courbes 4 il apparaîtra une température maximum. Si l'on songe qu'avec chaque solution de la courbe S_dS_d' est conjuguée une solution de la courbe S_cS_c', que par suite à chaque température de l'une des

[1]) Voir aussi mon précédent travail sur les cryohydrates, *Zeitschr. f. physik. Chem.* Bd. 12, p. 73, 1893.

courbes correspond la même température de l'autre courbe, il est facile de voir que la température maximum sur les deux courbes sera la même. Il nous reste encore à résoudre la question, où sont situées les deux courbes en équilibre entre elles à cette température maximum avec la combinaison C. Je montrerai dans ce qui suit qu'elles sont situées sur une même droite avec le point C, ce qu'on voit d'ailleurs dans la figure, où r et s représentent ces deux solutions.

Admettons en effet pour les compositions des deux solutions du système $C + S_c + S_d$:

1 mol. P x_1 mol An et y_1 mol. A
et 1 mol. P x_2 mol. An et y_2 mol. A.

Prenons pour C au lieu d'une combinaison binaire une combinaison ternaire de la composition

1 mol P α mol An et β mol. A.

Soit ζ_1 le potentiel thermodynamique d'une quantité de la première solution qui renferme 1 mol. P, ζ_2 celui d'une quantité de la deuxième solution renfermant également 1 mol. P, et ζ celui de la combinaison. Le potentiel du complexe entier est alors

$$n\zeta + n_1\zeta_1 + n_2\zeta_2,$$

à condition d'admettre que, des diverses phases C, S_c et S_d, soient en présence n, n_1 et n_2, fois les quantités dont nous avons exprimé les potentiels par ζ, ζ_1 et ζ_2.

Comme le potentiel thermodynamique doit être un minimum, on doit avoir pour toutes les variations possibles dn, dn_1, etc.

$$\zeta\, dn + \zeta_1\, dn_1 + \zeta_2\, dn_2 + n_1\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x}\right)_1 dx_1 + n_1\left(\frac{\partial\zeta}{\partial y}\right)_1 dy_1 + n_2\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x}\right)_2 dx_2 + n_2\left(\frac{\partial\zeta}{\partial y}\right)_2 dy_2 = 0.$$

Or ces variations sont soumises aux conditions suivantes:

$$d\,(n + n_1 + n_1) = 0$$
$$d\,(n\alpha + n_1x_1 + n_2x_2) = 0$$
$$d\,(n\beta + n_1y_1 + n_2y_2) = 0,$$

qui expriment que la quantité totale de chaque constituant reste constante. On peut des quatre équations précédentes, déduire à présent, par élimination de du etc., les conditions d'équilibre. On trouve alors :

$$\zeta_1 - (x_1 - \alpha)\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x}\right)_1 - (y_1 - \beta)\left(\frac{\partial\zeta}{\partial y}\right)_1 = \zeta$$

$$\zeta_2 - (x_2 - \alpha)\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x}\right)_2 - (y_2 - \beta)\left(\frac{\partial\zeta}{\partial y}\right)_2 = \zeta$$

$$\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x}\right)_1 = \left(\frac{\partial\zeta}{\partial x}\right)_2 \left(\frac{\partial\zeta}{\partial y}\right)_1 = \left(\frac{\partial\zeta}{\partial y}\right)_2,$$

c'est-à-dire quatre équations entre x_1, y_1, x_1, y_2, P et T, de telle sorte que pour chaque P et T déterminé, x_1, y_1, x_2 et y_2 sont également déterminés, et par suite la composition de chaque couche est connue.

Supposons à présent P constant ; alors quatre des autres grandeurs sont des fonctions de la cinquième. Différentions les quatre équations précédentes suivant T, x_1, y_1, x_2 et y_2 ; nous obtiendrons les relations suivantes entre les variations des diverses grandeurs :

$$r_1\, dx_1 + s_1\, dy_1 - r_2\, dx_2 - s_2\, dy_2 = \left[\frac{\partial\eta_1}{\partial x_1} - \frac{\partial\eta_2}{\partial x_2}\right] dT$$

$$s_1\, dx_1 + t_1\, dy_1 - s_2\, dx_2 - t_2\, dy_2 = \left[\frac{\partial\eta_1}{\partial y_1} - \frac{\partial\eta_2}{\partial y_2}\right] dT$$

$$[(x_1 - \alpha) r_1 + (y_1 - \beta) s_1]\, dx_1 + [(x_1 - \alpha) s_1 + (y_1 - \beta) t_1]\, dy_1 =$$
$$= \left[\eta - \eta_1 + (x_1 - \alpha)\frac{\partial\eta_1}{\partial x_1} + (y_1 - \beta)\frac{\partial\eta_1}{\partial y_1}\right] dT$$

$$[(x_2 - \alpha) r_2 + (y_2 - \beta) s_2]\, dx_2 + [(x_2 - \alpha) s_2 + (y_2 - \beta) t_2]\, dy_2 =$$
$$= \left[\eta - \eta_2 + (x_2 - \alpha)\frac{\partial\eta_2}{\partial x_2} + (y_2 - \beta)\frac{\partial\eta_2}{\partial y_2}\right] dT,$$

où η, η_1 et η_2 représentent les entropies des quantités, dont les potentiels sont exprimés par ζ, ζ_1 et ζ_2, et où l'on a de plus :

$$r_1 = \left(\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2}\right)_1 \qquad s_1 = \left(\frac{\partial^2\zeta}{\partial x \partial y}\right)_1 \qquad t_1 = \left(\frac{\partial^2\zeta}{\partial y^2}\right)_1$$

$$r_2 = \left(\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2}\right)_2 \qquad s_2 = \left(\frac{\partial^2\zeta}{\partial x \partial y}\right)_2 \qquad t_2 = \left(\frac{\partial^2\zeta}{\partial y^2}\right)_2.$$

Posons pour abréger :

$$K = (x_2 - \alpha)(y_1 - \beta) - (x_1 - \alpha)(y_1 - \beta)$$

$$A = (x_2 - x_1)\varkappa - (x_2 - \alpha)\varkappa_1 + (x_1 - \alpha)\varkappa_2 + K\frac{\partial \varkappa_1}{\partial y_1}$$

$$B = (y_2 - \gamma_1)\varkappa - (y_2 - \beta)\varkappa_1 + (y_1 - \alpha)\varkappa_2 + K\frac{\partial \varkappa_1}{\partial x_1};$$

on tirera alors des équations précédentes:

$$\frac{dT}{dx_1} = \frac{K(s_1^2 - r_1 t_1)}{s_1 A + t_1 B}.$$

Comme $s_1^2 - r_1 t_1$ est toujours négatif (sauf en un point de plissement), $\frac{dT}{dx_1}$ ne deviendra nul que si l'on a K ou $(x_2 - \alpha)(y_2 - \beta) - (x_1 - \alpha)(y_1 - \beta) = 0$, et il sera satisfait à cette condition quand les trois points, exprimant les compositions de la combinaison C et des deux couches S_c et S_d, sont situés sur une même droite, comme il a été indiqué dans la fig. 1 pour les points C, r et s.

Considérons à présent les cas qui peuvent se présenter, quand nous introduisons la combinaison binaire C dans l'eau, et élevons la température d'une quantité telle que deux couches liquides S_c et S_d prennent naissance en présence de la phase solide C. Nous pourrons alors distinguer les cas suivants:

1°. la combinaison se dissout sans décomposition de manière que chacune des deux couches ne renferme que de l'eau et la combinaison C.

Mais il peut se faire aussi que la combinaison se dédouble en ses constituants P et An, de manière qu'il s'accomplisse dans la solution une réaction telle que $C \rightleftarrows P + An$. Il peut y avoir encore à cette occasion, dissociation hydrolytique et ionisation des constituants. On peut encore distinguer les deux cas qui suivent:

2°. Chacune des deux couches renferme les deux constituants An et P dans le même rapport que l'on observe dans la combinaison; de sorte que l'on peut dire, ici comme dans le cas des sels doubles, que la combinaison se dissout sans décomposition (mais non comme dans le premier cas), et se partage entre les deux couches.

3°. La combinaison se décomposera en ses constituants lors de la division en couches; et de telle manière que l'une des couches, S_c p. ex.,

renferme plus du constituant An; l'autre couche, c'est-à-dire S_d, plus du constituant P, que la combinaison C.

Prenons le premier cas. Comme les deux couches ne renferment que la combinaison C et de l'eau, on peut considérer le système $C + S_c + S_d$ comme un système binaire et parler par conséquent d'une température de transition déterminée. Partons donc à une basse température du système $C + S_d$ et chauffons; alors à une température déterminée prendra naissance la deuxième couche. Comme on s'en aperçoit aisément, la composition des deux couches est donnée par les deux points p et q de la droite CA. Comme les deux couches ne renferment que la combinaison C et non les constituants An et P, ces derniers doivent être considérés comme des corps étrangers; si bien que pour l'addition de An ou P on peut appliquer la règle sur l'élévation ou l'abaissement de la température de transition.

Prenons à présent le deuxième cas. Partons de nouveau du système $C + S_d$, et élevons la température. Ici encore la deuxième couche prendra naissance à une température exactement déterminée, et l'on obtiendra un système $C + S_d + S_c$, qui disparaît quand on continue de chauffer. Comme chacune des deux couches du système $C + S_c + S_d$ renferme les constituants An et P dans le même rapport que la combinaison C, ici encore les deux couches seront exprimées par deux points p et q de la droite CA.

Les phénomènes qui s'observent dans le deuxième cas, sont donc entièrement analogues à ceux du premier; cependant il y aussi entre eux une différence essentielle. Dans le deuxième cas en effet, lors de l'addition d'un des constituants An ou P, la règle relative à l'élévation ou l'abaissement de la température de transition n'est plus valable, attendu que les constituants ne se laissent plus considérer comme des corps étrangers, et, comme on peut l'en déduire, on a la formule $\frac{dT}{dx_1} = 0$.

Le troisième cas se distingue complètement des deux précédents; dans ces deux cas la combinaison ne pourrait coexister avec les deux couches liquides qu'à une seule température déterminée: dans le troisième cas cependant la combinaison peut prendre naissance en contact avec les couches liquides à diverses températures. On a donc dans les deux premiers cas une *température de transition*, dans le troisième je parlerai d'un „*intervalle de transition.*"

Représentons nous le système $C + S_d$; S_d renferme donc les constituants A et P dans le même rapport que la combinaison C; élevons à présent la température jusqu'à la limite inférieure T_i de l'intervalle de transition. La solution est à présent représentée par un point p sur la droite CA. Une élévation de température infiniment petite fait apparaître à présent la nouvelle couche, c'est-à-dire le système $C + S_d + S_c$, dans lequel toutefois la quantité de S_c n'est que très petite. Comme cette séparation en couches est accompagnée d'une décomposition de la combinaison, nous admettons que S_c renferme davantage du constituant An que la combinaison, et S_d par suite plus du constituant P. La solution S_d est donc exprimée par un point de la courbe $S_d\,p$ et la solution S_c par un point de la courbe $q\,S_c'$; les deux solutions sont donc situées de côtés différents de la droite CA. Quand on continue d'élever la température, au-delà de T_i le système $C + S_d + S_c$ continue à exister, seulement C se dissout, la quantité de S_d diminue et celle de S_c augmente. Comme la combinaison ne se distribue cependant pas sans décomposition sur S_d et S_c, les deux couches modifient aussi leur composition; la première solution reste il est vrai sur la courbe $S_d\,p$ et la deuxième sur $q\,S_c'$. Plus l'on se rapproche de la limite supérieure de l'intervalle de température, plus la quantité de S_d diminue et celle de S_c augmente. A la limite supérieure T_1 la couche S_d a disparu; il ne reste plus que S_c, dans laquelle évidemment le rapport des constituants An et P est égal à ce qu'il est dans la combinaison, de telle manière que S_c est de nouveau représenté par un point q sur la droite CA. Les deux points p et q appartiennent donc maintenant, non à une seule température, mais à deux températures diverses T_i et T_s, d'où il résulte que ni p ni q ne sont des solutions prenant naissance à la température maximum, et que ces dernières solutions sont donc représentées par deux autres solutions, telle que r et s; de plus, la température maximum est supérieure à la limite supérieure de l'intervalle de transition.

Il résulte des considérations précédentes que deux cas distincts peuvent se réaliser, quand on chauffe une combinaison binaire en présence d'eau. Il peut s'observer une température de transition ou bien un intervalle de transition. Dans le premier cas le système $C + S_c + S_d$ ne peut exister qu'à une seule température; dans le second à toute une série de températures entre les limites T_i et T_s.

La température la plus élevée à laquelle la combinaison puisse être encore en équilibre avec deux couches liquides coïncide avec la tempé-

rature de transition quand il y en a une; si toutefois il y a un intervalle de transition, elle est supérieure à la température la plus élevée de cet intervalle. C'est ce qui résulte de la fig. 15, où p et q appartiennent à des températures plus basses que r et s.

Mais il peut être souvent très difficile, dans les recherches expérimentales, de décider si c'est une température de transition ou un intervalle de transition qui s'observent, notamment quand les deux limites T_i et T_s de l'intervalle et la température maximum sont très rapprochées. Nous verrons dans la suite que cela arrive dans le système eau, phénol et aniline.

Considérons à présent le second cas, celui notamment où le refroidissement fait apparaître dans les deux systèmes binaires $A—An$ et $A—P$ de la glace en présence des deux couches.

Soit d'abord le système binaire $A—P$; à une température déterminée, la température de transition T_P, il prend donc naissance le système glace $+ S_c + S_d$. Ici, comme dans ce qui précède, nous prenons de nouveau pour S_c la couche qui renferme le plus de P. Ajoutons maintenant à ce système glace $+ S_c + S_d$ le constituant An; ce constituant se partagera de nouveau entre les deux couches S_c et S_d, et il dépendra de nouveau de ce partage, si la température de transition est élevée ou abaissée. Admettons qu'An se dissolve plus dans S_c que dans S_d. Comme dans le système glace $+ S_c + S_d$ apparaît de la glace comme phase solide, S_c doit donc être considéré comme la couche la plus diluée par rapport à la phase solide; le constituant nouveau se dissout donc davantage dans la couche la plus diluée, et la température de transition sera donc élevée.

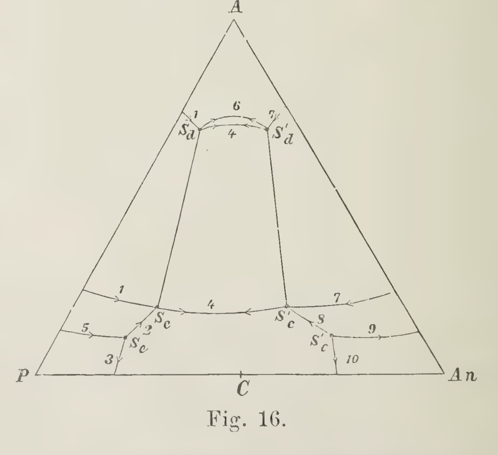


Fig. 16.

Dans la fig. 16, les deux solutions du système binaire glace $+ S_c + S_d$ sont représentées par deux points de PA, savoir les points terminaux des deux courbes (1). Comme en vertu de ce qui précède l'addition d'An élève la température de transition, les courbes (1), partant des

deux points susnommés, se dirigent vers les hautes températures. Nous admettons de nouveau que ce système prend fin quand la combinaison C prend naissance, de telle manière que l'on obtient le système non variant: C + glace + S_c + S_d.

Comme la droite $A S_c$ coupe la droite $C S_d$, nous avons la réaction: glace + $S_c \rightleftarrows C + S_d$.

On observe donc aux basses températures les équilibres: glace + S_c + S_d (1) et glace + C + S_c (2); tandis qu'aux hautes températures prendront naissance les systèmes: glace + C + S_d (6) et C + S_c + S_d (4). Le premier système, savoir glace + S_c + S_d, est représenté dans la figure par les deux courbes 1; le deuxième, savoir glace + C + S_c par la courbe 2, qui se dirige de S_c vers les basses températures. Ce système prendra fin quand une nouvelle phase prend naissance, p. ex. le constituant P. On a donc: glace + C + P + S_e, représentant par S_e la solution en équilibre avec les trois phases solides. Comme S_e est compris dans le triangle $A C P$, on a donc la réaction: glace + C + $P \rightleftarrows S_e$, de telle sorte qu'à partir de ce point les systèmes: glace + C + S_e (2), glace + P + S_e (5) et C + P + S_e (3), se dirigent vers les hautes températures. Le système 2 a déjà été considéré; le système 5 est représenté dans la figure par la courbe 5 et aboutit en un point du côté PA; c'est le point qui exprime la solution du système binaire glace + P + S_e. La courbe 3, qui part également du point S_e, prend fin en un point du côté PAn, savoir le point de fusion commun de P et C. Revenons au système avec les phases: C + glace + S_c + S_d. Les deux systèmes qui se dirigent vers les T inférieures ont déjà été considérés; prenons maintenant le système 6, c'est-à-dire glace + C + S_d, représenté dans la figure par la courbe 6, et le système 4, c'est-à-dire C + S_c + S_d, exprimé par les deux courbes 4. Il s'agit de savoir où les deux systèmes prennent fin. Je n'ai traité jusqu'ici que des équilibres qui prennent naissance dans la portion $A P C$ du triangle, et l'on s'aperçoit sans peine que dans la portion $A An C$ peuvent en prendre naissance de tout à fait analogues; mais alors le constituant P est remplacé par An.

On a donc au lieu du système glace + S_c + S_d (1) le système glace + S_c' + S_d' (7); au lieu de glace + C + S_c (2) le système glace + C + S_c' (8); au lieu de glace + P + S_e (5) le système glace + An + S_e' (9); au lieu de C + P + S_e (3) le système C + An + S_e' (10). Considérons à présent le système glace + C + S_d (6), qui se dirige du

point S_d vers les hautes températures; il partira du point S_d' un équilibre analogue, savoir glace $+ C + S_d'$; les deux équilibres sont représentés dans la figure par la courbe 6, sur laquelle apparaît donc une température maximum au point où elle est coupée par la droite CA.

Considérons à présent l'équilibre $C + S_c + S_d$ (4), représenté par les deux courbes 4, qui partent des points S_c et S_d. Des deux points S_d' et S_c' part un équilibre analogue $C + S_c' + S_d'$; l'un et l'autre sont représentés dans la figure par les courbes 4, sur lesquelles apparaît donc de nouveau une température maximum; on peut appliquer à cette température les mêmes remarques que pour les mêmes courbes de la fig. 15.

Passons au troisième cas, celui où le refroidissement fait apparaître dans l'un des systèmes, p. ex. $A—An$, de la glace, et dans l'autre, c'est-à-dire $A—P$, du phénol solide en présence des deux couches liquides.

La fig. 17, qui prend à présent naissance, peut être considérée comme une combinaison des deux figures précédentes. Prenons en effet dans la fig. 15 les courbes intérieures à la portion PAC, c'est-à-dire les courbes 1, 2, 3 et 5 en entier, et la partie des courbes 4 et 6 comprise dans PAC. Prenons dans la fig. 16 les courbes comprises dans la portion $An\,AC$, c'est-à-dire les courbes 7, 8, 9 et 10 en entier, et une partie des courbes 4 et 6. Dans les deux figs. 15 et 16 non seulement les courbes 4, mais encore 6 expriment les mêmes systèmes: elles sont donc aussi dessinées dans la fig. 17 comme des portions des mêmes courbes; et nous obtenons les équilibres suivants. Un point quintuple avec les phases $P + C + S_c + S_d$, d'où partent quatre systèmes. Le système $P + S_c + S_d$ (1) se dirige vers les hautes températures; le système $P + C + S_d$ (2) vers les basses températures, et les systèmes $P + C + S_c$ (3) et $C + S_c + S_d$ (4) vers les hautes températures.

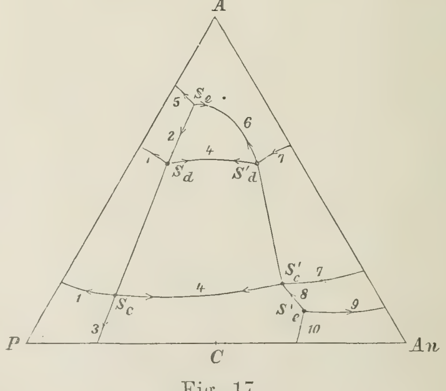


Fig. 17.

Du point quintuple avec les phases: $P + C +$ glace $+ S_e$ partent les équilibres $P + C + S_e$ (2), $P +$ glace $+ S_e$ (5) et $C +$ glace

$+ S_e$ (6), qui se dirigent vers les hautes T. Du point quintuple avec les phases $C +$ glace $+ S_c' + S_d'$ partent les équilibres $C + S_c' + S_d'$ (4) et $C +$ glace $+ S_d'$ (6) vers les hautes, et glace $+ S_c' + S_d'$ (7) et glace $+ C + S_c'$ (8) vers les basses températures; tandis que du point quintuple avec les phases $C +$ glace $+ An + S_e'$ partent les équilibres $C +$ glace $+ S_e'$ (8), $C + An + S_e'$ (10) et glace $+ An + S_e'$ (9) vers les hautes températures.

Quand on compare entre elles les trois figures précédentes on s'aperçoit que les équilibres pouvant prendre naissance dans les trois cas diffèrent complètement les uns des autres. J'ai fait les hypothèses de telle manière que dans chaque figure il y ait deux points quintuples avec une couche liquide, et de même deux points quintuples avec deux couches liquides. Mais on voit sans peine que l'on peut pour chacun de ces trois cas obtenir encore toute une série de figures, selon que l'on admet plus ou moins de points quintuples ou qu'on en modifie la position.

Les courbes quadruples.

Je me contenterai dans ce qui suit de décrire encore une seule des nombreuses figures, qui peuvent prendre naissance dans le troisième cas et je choisirai celle qu'on observe dans le système: eau, phénol et aniline. Ce système appartient au troisième cas, puisque le refroidissement fait apparaître dans le système $A—P$ du phénol solide, et dans le système $A—An$ de la glace, outre les deux couches liquides. Les équilibres de ce système sont toutefois un peu plus compliqués encore que ceux de la fig. 17 et sont représentés dans la fig. 18. Il prend naissance cinq points quintuples, dont deux à une et trois à deux couches liquides; ce sont:

a. Glace $+ P + S_c + S_d$, *b.* Glace $+ C + S_c'' + S_d''$,
c. Glace $+ C + S_c' + S_d'$, *d.* Glace $+ P + C + S_e$,
e. Glace $+ An + C + S_e'$.

Commençons par considérer le point quintuple *a* avec les deux couches liquides S_c et S_d. Comme nous le verrons dans ce qui suit, S_c renferme plus d'aniline que S_d. Si donc l'on mène par A et S_c une droite, S_d est situé entre cette droite et le côté PA. La réaction en ce point quintuple sera donc: glace $+ P + S_c \rightleftarrows S_d$. Au point quintuple

b avec les deux couches liquides S_c'' et S_d'', S_c'' renferme de nouveau plus d'aniline que S_d''; comme les deux droites AS_c'' et CS_d'' se coupent, on pourra former $C + S_d''$ aux dépens de glace $+ S_c''$. La réaction devient à présent: glace $+ S_c'' \rightleftarrows C + S_d''$.

Au point quintuple c, comme au point précédent b, nous avons les mêmes phases solides, savoir glace et C; les deux couches liquides sont toutefois entièrement différentes, et représentées par S_d' et S_c'. Comme nous le verrons plus loin, les points S_d' et S_c' sont de nouveau situés de telle manière, que l'on a la réaction glace $+ S_c' \rightleftarrows C + S_d'$. Aux deux autres points quintuples d et e il ne prend naissance qu'une seule couche liquide; en d, avec la solution exprimée par S_e, on a la réaction: $P + C +$ glace $\rightleftarrows S_e$ et en e: $An + C +$ glace $\rightleftarrows S_e'$.

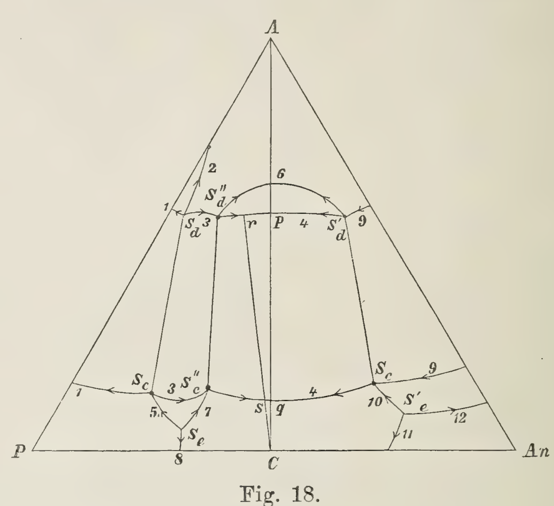


Fig. 18.

On peut au moyen des réactions ci-dessus considérées découvrir les diverses courbes quadruples, qui apparaîtront dans ce système. Elles sont toutes dessinées dans la figure, et les flèches indiquent le sens des températures ascendantes. On trouve:

1. $P + S_c + S_d$. 2. $P +$ glace $+ S_d$. 3. glace $+ S_c + S_d$.
4. $C + S_c'' + S_d''$ ou $C + S_c' + S_d'$. 5. $P +$ glace $+ S_c$.
6. $C +$ glace $+ S_d''$. 7. $C +$ glace $+ S_c''$. 8. $P + C + S_e$.
9. glace $+ S_c' + S_d'$. 10. glace $+ C + S_c'$. 11. $C + An + S_e'$ et
12. glace $+ An + S_e'$.

Commençons par considérer les équilibres, dans lesquels il ne se forme qu'une couche liquide unique et par suite deux phases solides. Les phases solides qui prennent naissance dans ce système sont: glace,

An, *P* et *C*; on peut donc se figurer pour les deux phases solides la combinaison glace—*An*, glace—*P*, glace—*C*, *An*—*P*, *An*—*C* et *P*—*C*; tous ces systèmes prennent naissance, sauf *An*—*C*, que je n'ai pu observer.

Examinons les courbes sur lesquelles la glace apparaît comme phase solide; elle peut accompagner soit *An* soit *P* soit *C*. Le système glace + *An* + solution est représenté dans la figure par la courbe 12; elle part du point S_e' vers —17° et aboutit vers —12° en un point du côté *AAn*.

Le système glace + *P* + solution est représenté par deux courbes, savoir 5 et 2. La courbe 5 part de S_e et va vers les hautes *T*; elle se termine à —1,1° en S_c; du point S_d situé également à —1,1° part la courbe 2, allant vers les hautes *T*, et aboutissant à —0,9° en un point du côté *PA*.

Le système glace + *C* + solution est représenté par trois courbes, savoir 7, 6 et 10. La courbe 7 part de S_e, va vers les hautes *T* et se termine à —0,9° en S_e''; du point S_d'', conjugué avec S_c'', part la courbe 6, qui prend fin en S_d'. Au point d'intersection de cette courbe avec la droite *CA* il doit, comme je l'ai montré antérieurement, prendre naissance une température maximum. C'est ce que l'expérience confirma, attendu que S_d'' correspond à —0,9°, S_d' à —0,5° et le point d'intersection à —0,3°. La courbe 10 part de S_e' vers —17°, et va vers S_c', correspondant à —0,5°. Si donc on va de S_e vers S_c'', puis en suivant la courbe 6 de S_d'' vers S_d', puis enfin de S_c' vers S_e', on a il est vrai deux fois une discontinuité dans les compositions, mais non dans les températures, comme S_c'' et S_d'', de même S_c' et S_d' appartiennent à des températures identiques.

La courbe 8, exprimant l'équilibre *P* + *C* + solution va de S_e vers les hautes températures, et se termine à 15° en un point du côté *PAn*; de même la courbe 11, qui exprime l'équilibre *C* + *An* + solution, part à —17° de S_e' et se termine à 11,7°.

Considérons à présent les équilibres dans lesquels prennent naissance deux couches liquides, c'est-à-dire les équilibres 1, 3, 4 et 9. Dans l'équilibre 1 il y a du phénol solide, dans l'équilibre 3 il y a de la glace, dans 4 la combinaison *C* et dans 9 de nouveau de la glace, en équilibre avec les deux couches. Je n'ai pas rencontré le cas de deux couches en équilibre avec de l'aniline solide. Si donc on parcourt les courbes 1, 3, 4 et 9 du côté *PA* vers *AnA*, on trouve d'abord deux

solutions en équilibre avec du phénol solide, puis deux solutions en équilibre avec de la glace, puis avec la combinaison et finalement encore avec de la glace; on voit la température s'abaisser d'abord de 1,5° jusque — 1,1°, puis monter jusque — 0,9°, suivre la marche ascendante de la courbe 4 jusque 17,3°, où elle atteint sa valeur maximum, puis descendre jusque — 0,5° en S_d'. Dans la suite, elle sera abaissée davantage suivant la courbe 9; je n'ai pu toutefois constater cet abaissement au moyen d'un thermomètre divisé en 0,1°.

La système $C + S_c + S_d$, représenté par la courbe 4, a donc sa température maximum à 17,3°. Les compositions des deux solutions sont exprimées par r et s, qui doivent être situés avec C sur une même droite; mais comme cette droite ne passe pas par A, il n'y a pas ici, comme nous l'avons vu d'ailleurs plus haut, de température de transition, mais un intervalle de transition. Il n'a pas été effectué dans ce système de déterminations directes de solubilité, attendu que l'analyse de ces trois constituants est difficile, et que les couches, à la température ordinaire, ou plus bas, ne se séparaient et ne se clarifiaient que difficilement, et après un repos de plusieurs jours. J'ai néanmoins fait un grand nombre de dosages, en mettant en contact des quantités pesées des trois constituants, et en observant la température à laquelle la phase solide prenait naissance. Ces dosages toutefois ne sont pas très exacts; les solutions peuvent rester longtemps sursaturées en la combinaison. Même quand cette dernière avait été introduite dans la solution à l'état solide, il se passait encore des heures avant que je ne pusse observer une augmentation, surtout quand l'observation était rendue encore plus difficile par une émulsion des couches liquides.

Menons dans la fig. 18 la droite CA; quand on ajoute à la combinaison C de l'eau, la complexe se déplace le long de la droite CA de C vers A. Sur la position Cq on aura des solutions en équilibre avec C à l'état solide; de même sur la portion de la droite CA comprise entre p et le point d'intersection de cette droite avec la courbe 6. Supposons joints par des „tielines" les points de la courbe 4 situés entre r et p avec les points conjugués de l'autre courbe 4; et donnons à ces tielines une position rs sensiblement parallèle. On verra sans peine que, si le complexe se déplace de q en p, il coupera constamment des tielines appartenant à des températures plus basses.

Le tableau suivant donne les résultats obtenus:

Solubilité de la combinaison dans l'eau.

Temp.	22°	18,7°	17,2°	17,2°	17,2°
Eau %	3,5	5,7	8,7	50,0	69,9
Temp.	17,1°	17,0°	16,9°	16,9°	14,3°
Eau %	84,1	90,0	91,9	94,3	96,8
Temp.	12,5°	10,3°	7°		
Eau %	97,0	97,2	97,5.		

Ce tableau se compose de trois portions; la première et la troisième donnent la solubilité de la combinaison dans l'eau, la deuxième portion, représentée dans la figure par pq, se rapporte à l'intervalle de température. Je suis parti d'une solution, renfermant 8,7 % d'eau et par suite 91,3 % de la combinaison. Je chauffai jusque vers 18°; il se forma deux couches liquides, sans qu'il y eût encore une phase solide en présence. Je refroidis alors très graduellement, et déterminai la température, à laquelle outre les deux couches liquides prend naissance la combinaison solide. Je trouvai 17,2°. Je trouvai encore la même température quand je partis de combinaisons renfermant 50 % et 69,9 %. Partant d'un complexe de 84,1 % d'eau je trouvai cependant 17,1°; avec 90 % d'eau je trouvai 17° et avec 91,9 et 94,3 % seulement 16,9 °. *Peut être* n'y a-t-il donc pas ici une température de transition, mais un intervalle de température, quoique entre des limite, très rapprochées, savoir 17,2° et 16,9°. La combinaison se décompose donc lors de la séparation en couches ; l'une des couches renfermera plus d'aniline et l'autre plus de phénol que la combinaison.

Si au lieu de partir de la combinaison C, on part d'un autre point du côté PAn et qu'on ajoute de l'eau, on observera des phénomènes analogues. Je suis parti p. ex. d'une solution binaire, renfermant 32,5 % de phénol et 67,5 % d'aniline, et j'ajoutai de l'eau. Le point exprimant la composition de cette solution binaire est donc situé sur le côté PAn entre C et An. Je déterminai de nouveau les températures auxquelles le refroidissement fit apparaître, outre les deux couches liquides, la combinaison. Je trouvai :

Eau %	5,8	28,7	67,8	89,8
Temp.	12,0°	11,9°	11,8°	11,7°
Eau %	92,9	94,3		
Temp.	11,6°	11,5°.		

Partant d'une solution binaire avec 68,7 % de phénol et 31,3 % d'aniline, c'est-à-dire d'un point situé entre *P* et *C*, je trouvai après addition d'eau :

Eau %	10,5	74,3	88,4	93,3
Temp.	11,7°	12,8°	14,7°	15,8°

Eau %	95,3
Temp.	16,6°.

Ce n'est donc pas comme dans le cas précédent une abaissement mais une élévation de la température. On peut donc déduire de ceci certaines conséquences quant à la position des „tielines", qui joignent les solutions conjuguées des deux courbes 4. Je laisserai toutefois ce soin au lecteur. Pour déterminer un peu mieux la position des courbes 1, 3, 4 et 9, je mis en contact des quantités pesées de phénol et d'aniline, et j'ajoutai la quantité d'eau nécessaire pour qu'il prît naissance, ou bien beaucoup de la couche diluée S_d et peu de la couche contentrée S_c, ou bien l'inverse. Dans le premier cas on avait donc une connaissance approximative de ce que laissaient observer le phénol et l'aniline dans la couche S_d; dans le deuxième cas il en était de même pour la couche S_c. Je déterminai alors, en refroidissant, la température à laquelle se formait la phase solide, et je trouvai que cette phase était ou bien du phénol ou de la glace, ou bien la combinaison *C*.

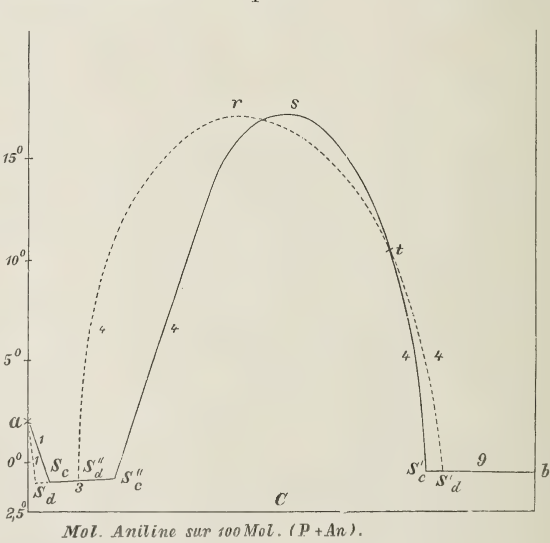


Fig 19.

Les résultats obtenus sont représentés dans la fig. 19. Sur l'axe des

x ont été portées les molécules d'aniline sur 100 mol. aniline + phénol; sur l'axe des y la température. Les courbes ponctuées $a\,S_d$ (1), $S_d\,S_d''$ (3), $S_d''\,r\,S_d'$ (4) et $S_d'\,b$ (9), expriment les couches diluées, les autres courbes, savoir $a\,S_c$ (1), $S_c\,S_c''$ (3), $S_c''\,s\,S_c'$ (4) et $S_c'\,b$ (9) les couches concentrées. Il faut toutefois remarquer que les courbes $S_d\,S_d''$ et $S_c S_c''$, et de même $S_c'\,b$ et $S_d'\,b$ se recouvrent partiellement. Les courbes de la figure précédente ont été dessinées au moyen des tableaux suivants.

Mol. aniline sur 100 mol. $P + An$ dans la couche S_c.

Système $P + S_c + S_d$ (1)	Temp.	0,5°	0°	— 0,6°	
	Aniline	0	2,6	3,4	
Système glace $+ S_c + S_d$ (3)	Temp.	— 1,1°	— 1,0°	— 0,9°	
	Aniline	4,9	8,7	15,0	
Système $C + S_c + S_d$ (4)	Temp.	1,4°	4,9°	7,9°	11,7°
	Aniline	20,0	23,4	26,2	31,3°

Temp.	15,3°	16,5°	17,2°	17,3°	17,2°
Aniline	38,5	42,8	46,5	48,0	50,0
Temp.	17,2°	17,2°	16,9°	16,4°	12,0°
Aniline	50,1	51,5	53,7	56,3	67,5
Temp.	7,7°	5,7°	5,6°	2,0°	
Aniline	73,0	74,9	75,1	78,5.	

Système glace $+ S_c + S_d$ (9)	Temp.	— 0,5°	— 0,5°	— 0,5°
	Aniline	80,0	89,8	100.

Mol. aniline sur 100 mol. $P + An$ dans la couche S_d.

Système $P + S_c + S_d$ (1)	Temp.	1,5°	— 1,1°
	Aniline	0	0,7
Système glace $+ S_c + S_d$ (3)	Temp.	— 1,1°	— 1,1°
	Aniline	1,4	2,0

Temp.	— 1,0°	— 0,9°	— 0,9°
Aniline	4,5	7,7	10,1.

Système $C + S_c + S_d$ (4)

		Temp.	4,9°	9,7°
		Aniline	10,8	14,9
Temp.	13,2°	14,9°	15,8°	17,0°
Aniline	20,2	26,2	31,3	39,6
Temp.	17,1°	16,9°	14,7°	11,5°
Aniline	43,6	50,0	58,6	67,5
Temp.	6,2°	1,9°		
Aniline	75,1	79,0.		

Système glace $+ S_c + S_d$ (9)

			Temp.	— 0,5°
			Aniline	84,9
Temp.	— 0,5°	— 0,5°		
Aniline	91,2	100.		

Les tableaux précédents ont servi à construire la fig. 19, et de celle-ci à son tour a été déduite la fig. 18. Considérons d'abord le point quintuple avec les phases solides P + glace et les deux solutions S_c et S_d. La figure 19 montre que S_c renferme plus d'aniline que S_d; aussi, dans la fig. 18, S_c se trouve-t-il à droite de AC_d. De même, la figure 19 montre que des deux solutions S_d'' et S_c'' appartenant au point quintuple avec les phases solides glace + C, la solution S_c'' renferme plus d'aniline que S_d'', si bien que dans la figure 18 S_c'' doit être situé à la droite de AS_d''. Des deux solutions S_c' et S_d' de l'autre point quintuple avec les phases solides glace + C, S_c' renferme moins d'aniline que S_d', de sorte que dans la figure 18 S_c' doit être situé à la gauche de AS_d'.

Considérons à présent les deux courbes 4 de la fig. 19, qui expriment le système $C + S_c + S_d$; la courbe en pointillé donne la composition de S_d et l'autre celle de S . Sur les deux courbes prend naissance une température maximum vers 17,3°; sur la courbe ponctuée en r et sur l'autre en s, c'est-à-dire en deux points distincts. A ces deux points correspondent les points r et s de la fig. 18; la droite rsC doit donc avoir une position telle que celle représentée dans la figure. Considérons le point d'intersection t des deux courbes 4 de la fig. 19. Ce point exprime à température déterminée deux solutions conjuguées du système $C + S_c + S_d$. Dans ces deux solutions toutefois le rapport de phénol et d'aniline est le même, si bien que la tieline, qui joint ces deux points, passera dans la fig. 18 par le point A. Il résulte cependant de la fig. 18

qu'une tieline de cette nature doit prendre naissance, car le point A est situé à droite de rs et à gauche de $S_c' S_d'$. Il doit donc entre les deux s'en trouver une qui renferme le point A.

Les isothermes.

Parmi les diverses isothermes qui prennent naissance dans ce système, j'ai déjà traité dans la première moitié de ce travail de celles dans lesquelles il ne prend naissance que des phases liquides. Les isothermes dans lesquelles prennent aussi naissance des phases solides sont beaucoup plus compliquées; je n'en décrirai que quelques-unes, parmi toutes celles qui se forment dans ce système à diverses températures.

Dans la figure schématique 20 a été dessinée une isotherme comprise entre 15° et 17,3°. La courbe ab donne les solutions qui peuvent être en équilibre avec du phénol solide; b est la solution dans l'eau pure, a dans l'aniline pure. Les solutions en équilibre avec la combinaison solide C sont exprimées par trois courbes distinctes, savoir $h\,S_c$, $S_d\,S_d'$ et $S_c'g$. Les points h et g expriment la solubilité de la combinaison dans l'aniline pure; les points S_c et S_d sont deux couches liquides, qui peuvent être en équilibre, non seulement entre elles mais en outre avec la combinaison solide. Il en est de même des deux solutions exprimées par S_d' et S_c'. Les courbes $c\,S_c$, $S_c'\,f$, $e\,S_d'$ et $S_d\,d$ sont des portions de la courbe binodale et représentent donc des solutions pouvant être en équilibre entre elles deux à deux comme le montrent les tielines. Il y a donc dans la figure trois portions. dans lesquelles les solutions restent homogènes, savoir $a\,b\,c\,S_c\,h$, $g\,S_c'\,f\,An$ et $d\,A\,e\,S_d'\,S_d$; les solutions dans l'intérieur de la portion $P\,a\,b$ se décomposent en phénol solide et une solution de la courbe $a\,b$. Les solutions dans l'intérieur des portions $C\,h\,S_c$ ou $C\,S_d\,S_d'$ ou $C\,g\,S_c'$ se décomposent en la combinaison solide C et une solution, soit de la courbe $h\,S_c$ soit de $S_d\,S_d'$ ou $S_c'\,g$. Les

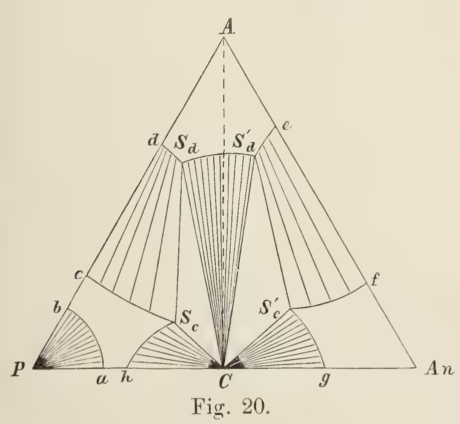


Fig. 20.

solutions comprises dans les portions $c S_c S_d d$ et $f S_c' S_d' e$ se décomposent en deux couches liquides, tandis que celles comprises dans les deux triangles $C S_c S_d$ ou $C S_c' S_d'$ se décomposent en combinaison solide et deux couches liquides, savoir S_c et S_d, ou S_c' et S_d'.

Plus on élève la température plus les deux triangles $C S_c S_d$ et $C S_c' S_d'$ se rapprochent; à 17,3° ils se confondent en une même droite dont la position est analogue à celle de $C s r$ dans la fig. 18. Représentons-nous dans la figure 20 les deux triangles ainsi fusionnés; nous pourrons considérer d'un peu plus près l'apparition de l'intervalle de température. Quand on met en contact la combinaison C avec de l'eau, le complexe est situé sur la ligne ponctuée $C A$. A la température dont j'ai figuré l'isotherme correspondante, il peut donc se former soit une solution homogène soit une solution en équilibre avec une combinaison solide; deux couches liquides toutefois ne sont pas possibles.

A 17,3° les deux triangles coïncident en une droite située dans la portion PCA, qui correspond à la droite Csr de la fig. 18.

L'abaissement de la température fait de nouveau apparaître les deux triangles dont l'un, savoir $C S_c S_d$, se déplace vers la gauche l'autre, savoir $C S_c' S_d'$, vers la droite. Aussi longtemps que le dernier triangle, savoir $C S_c' S_d'$ se trouve encore dans la portion PCA, un complexe d'eau et de combinaison ne peut donc pas se décomposer en combinaison et deux couches liquides; cela n'a lieu que si la droite CA coupe le triangle $C S_d' S_c'$. L'intervalle de transition de la combinaison avec l'eau dure donc aussi longtemps que le triangle est coupé par la droite CA. Aux températures supérieures à cet intervalle le triangle $C S_d' S_c'$ se trouve donc dans la portion PCA; aux températures inférieures à cet intervalle dans la portion $AnCA$. A mesure que la température s'abaisse davantage les deux triangles s'éloignent de plus en plus les uns des autres, tandis que les deux points a et h se rapprochent, et finissent par coïncider vers 15° (voir ci-dessus fig. 5). Le refroidissement continuant, il apparaît un nouveau triangle, dont quelques sommets sont situés en P et C.

Refroidissant toujours, on voit les isothermes se compliquer encore davantage par la formation de plusieurs triangles. Je ne les considérerai pas ici, mais laisserai ce soin au lecteur.

Leyde, Laboratoire de chimie inorganique de l'Université; août 1899.

SUR LA PRODUCTION DE QUINONE PAR LE STREPTOTHRIX CHROMOGENA, ET LA BIOLOGIE DE CE MICROBE

PAR

M. W. BEIJERINCK.

La quinone, $C_6\ H_4\ O_2$, appartient suivant la nomenclature de SCHOENBEIN aux „ozonides" ou „porte-ozone (Sauerstoffträger)" [1]), et peut dans certaines conditions oxyder d'autres substances. C'est là-dessus p. ex. que repose l'expulsion de l'iode de sa combinaison avec la potassium en solution acide, une propriété très rare chez les corps organiques, et qui n'appartient qu'à un petit nombre de composés analogues, p. ex. le peroxyde de benzoyle. La production de quinone par un microbe a donc déjà en elle même un certain intérêt. La formation de ce corps par un *Streptothrix* donne à la chose une importance toute particulière, en ce que ce genre a probablement une part active à la formation d'humus dans le sol des forêts et le terreau des jardins. C'est une conviction que je me suis faite déjà depuis plusieurs années, et l'espèce que je cite ici sous le nom de *Streptothrix chromogena* Gasperini, je l'avais déjà longtemps avant qu'elle n'eût reçu ce nom, désignée dans ma collection sous le nom de *Streptothrix humifica*. Peut-être la production de quinone par ce microbe jettera-elle donc quelque clarté sur le phénomène encore si obscur de la genèse de l'humus. On ignore encore il est vrai quels sont les corps organiques qui sont oxydés dans le sol par la quinone, mais cela n'est à coup sûr qu'une question de temps. La quinone n'est stable qu'en solution acide; en

---

[1]) Voir p. ex. E. BOURQUELOT dans l'Année biologique, T. III, 1897 (1899), p. 434.

présence d'alcali elle se transforme en une matière colorante brune. Comme *Streptothrix chromogena* produit un alcali dans les milieux de culture non sucrés généralement en usage dans les laboratoires, c'est à l'oxydation de la quinone qu'il faut rapporter, au moins en partie, la coloration brune particulière qui caractérise cette espèce [1]). Quand la quinone agit comme oxydant sur d'autres substances, elle se transforme en hydroquinone et perd toute activité. On est donc conduit à se demander si en présence d'une „substance excitatrice d'oxygène" elle pourrait être régénérée? J'ai fait quelques expériences dans ce sens, qui sont encore il est vrai incomplètes, mais ont montré que la quinone et le saccharate ferrique, qui chacun isolément sont sans action sur la tyrosine, la transforment par leur action combinée, en solution neutre en un corps rouge, en solution alcaline en un corps noir; ces deux substances modifient donc la tyrosine d'une manière analogue, peut-être même identique, à celle découverte par M. Bertrand chez le ferment oxydant nommé tyrosinase. Il ne paraît pas cependant y avoir de régénération de l'hydroquinone à l'état de quinone, car je ne pus provoquer l'oxydation de la tyrosine au moyen de l'hydroquinone et de saccharate ferrique. Il est probable que d'autres oxydations peuvent s'opérer de même sous l'action de la quinone, de manière que *Streptothrix chromogena* doit être considéré comme un agent oxydant du sol, pouvant fonctionner non seulement par action de contact, mais de plus à grande distance, dans son entourage, comme „excitateur d'oxygène".

Cette circonstance m'engage à noter ce qui suit, relativement à la biologie de ce microbe.

1. *Présence et séparation du Streptothrix chromogena.*

J'aurai à parler ici de deux espèces de *Streptothrix*. L'une, que j'appris à connaître sous un grand nombre de variétés, sera désignée sous le nom de *S. chromogena* Gasperini [2]), parce que je crois que l'auteur aura eu affaire à une des variétés de cette forme. L'autre espèce sera nommée *S. alba;* je n'ai pu réussir, parmi les descriptions existantes des

[1]) Aussi dans la peptone sèche du commerce se trouve-t-il une substance qui se colore en brun sous l'influence de la quinone.

[2]) Voir Kruse dans Flügge. Mikroorganismen 2. Aufl. Bd. II, 1896, p. 63.

formes non chromogènes, à en trouver une qui se rapproche suffisamment de la mienne pour conclure à l'identité spécifique.

Les deux espèces se développent sous forme de petites végétations mycéliformes qui, quand il y a sporulation, ressemblent à des espèces de moisissures inférieures, produisant des conidies. Ces végétations sont composées d'un „mycélium" très délicat et ramifié, rappelant cependant par sa structure la structure bactérienne, attendu que toute différenciation en paroi, protoplasme et liquide cellulaire est invisible. Il n'y a donc pas davantage formation de cloisons, et les ramifications sont distribuées sans ordre apparent sur les branches mycéliennes. Chez quelques variétés de *S. chromogena* le mycélium se désarticule de fort bonne heure en courts fragments, qui rappellent complètement certaines bactéries. L'épaisseur des mycéliums est très variable et peut dans certains cas égaler celle des minces filaments du *Penicillium*. Les vieilles cultures de *Streptothrix* présentent quelquefois de petites dilatations bulbiformes des rameaux mycéliens, qui rappellent les dilatations analogues de *l'Actinomyces*, d'ailleurs une forme de *Streptothrix*. Il n'est pas rare que les rameaux mycéliens se terminent en pointes recourbées en forme de griffe, qui jouant le rôle de filaments préhenseurs, se soudent aux particules d'humus du sol. Les spores prennent naissance à l'extrémité des „hyphes aériennes", sous forme de chapelets conidiformes, secs, d'un blanc de neige, divisés en articles sphériques. On peut donc parler d'arthrospores. Aussitôt que la sporulation commence chez le *Streptothrix*, les mycéliums répandent une odeur de moisissure, très prononcée, rappelant le musc; de plus, tout au moins chez le *Streptothrix chromogena*, ils dégagent une „odeur de terre" caractéristique [1]). Les spores sont emportées par les courants d'air; elles sont très résistantes, et douées d'une longue vie. Même chauffées dans l'eau, y en a-t-il plusieurs qui supportent des températures de 70 ou même 80° C.; si bien que l'on obtient parfois des cultures de *Streptothrix* aux dépens de matériaux pasteurisés. A 100° C. toutefois les spores semblent périr sans exception. Le *S. chromogena* donne plus difficilement des spores que le *S. alba*, et certaines variétés restent toujours aspores.

---

[1]) Je ne doute nullement que „l'odeur de terre" que l'on perçoit si souvent surtout dans le sol des forêts, ne soit provoquée par la présence du *S. chromogena*.

Les *S. chromogena* et *alba* sont des microbes très répandus dans la terre, surtout abondants dans les racines végétales et à leur surface. Je les trouvai dans le terreau de jardin jusqu'à 1 m. de profondeur; plus bas encore le nombre absolu de ces organismes n'est guère considérable, mais dépasse néanmoins celui des autres microbes du sol. Cela démontre leur résistance à l'égard des conditions défavorables pour leur nutrition. Dans le sable des dunes j'en démontrai la présence jusqu'à 2 m. de profondeur, et le *S. chromogena* fut trouvé dans la boue de la Meuse devant Kralingen jusqu'au delà de 3 m. au-dessous du niveau des eaux. Dans les eaux de la Meuse elles-mêmes, les deux formes ne sont nullement rares. On sait que le *S. chromogena* se rencontre fréquemment dans les laboratoires sur les plaques à l'extrait de viande gélatiné, exposées à l'air. Elles se distinguent par la production d'un pigment brun, qui diffuse à grande distance.

J'ai dit que le *Streptothrix* se rencontre très généralement dans les racines et à leur surface, où il habite les couches cellulaires superficielles de ces dernières, et s'y conduit comme un saprophyte et non comme un parasite. J'ai étudié comme suit les racines et les autres organes végétaux souterrains. La surface fut d'abord soigneusement lavée à l'eau bouillie, et essuyée avec un linge. Cette opération ayant été répétée un certain nombre de fois, les matériaux furent réduits en bouillie dans un mortier d'agate de manière à pouvoir admettre que beaucoup de cellules avaient été ouvertes et les filaments myzéliens, qui sont agglomérés en peloton, désagrégés. La bouillie fut alors diluée dans l'eau stérilisée, et étalée à la surface d'une plaque à l'extrait de viande gélatiné. Ordinairement au bout de 3 à 5 jours, les colonies de *Streptothrix*, si l'organisme était présent, se montraient par centaines. Il se développe naturellement aussi plus ou moins de colonies bactériennes, mais le nombre en est d'autant plus petit que la surface de la racine a été plus soigneusement nettoyée. Comme les bactéries se montrent bien plus rapidement dans les cultures que le *Streptothrix*, et que surtout les espèces liquéfiantes arrêtent le développement de cette forme, il importe de les enlever aussi complètement que possible par lavage. On voit donc à toute évidence que le *Streptothrix* ne peut provenir, comme les bactéries, tout simplement des particules du sol adhérentes à la surface des racines; il doit sans le moindre doute provenir des cellules radiculaires elles-mêmes. Je dois toutefois conclure d'expériences de culture rigoureuses, que seules les cellules

mortes des racines renferment des filaments de *Streptothrix*, de telle sorte que, comme je l'ai dit, il ne peut être question ici de parasitisme.

La première plante que j'étudiai de la manière indiquée était un vieil exemplaire cultivé d'*Aspidium Filix mas*. Ce n'était pas seulement la surface radiculaire elle même, mais aussi l'entourage immédiat qui était rempli du *Streptothrix*; seulement à une distance d'un décimètre environ de la plante le nombre en diminuait très notablement. Il est clair que les portions mortes des racines avaient formé un milieu de culture très favorable. La deuxième plante était un exemplaire de *Struthiopteris germanica*, provenant d'un autre jardin, qui me donna un résultat presque identique. *L'Osmunda cinnamomea* se comporta d'une manière analogue.

Au contraire, chez une série d'autres plantes, il ne me fut pas possible de cultiver le *Streptothrix* aux dépens des racines nettoyées, ou seulement dans des cas isolés, où leur présence doit tenir à des particules de terre adhérentes chargées de germes du microbe. Ici se rangent de nombreuses racines de Papilionacées ainsi que leurs nodosités; puis le tabac, dont je me suis très spécialement occupé; enfin les Graminées.

Ces résultats négatifs m'amenèrent à me demander si quelque propriété spécifique du *Streptothrix* permettrait d'expliquer ou de rendre probable sa présence dans les racines d'une espèce déterminée. Je soupçonnai que les matières brunes, humiques, si caractéristiques pour la surface de beaucoup de racines, et qui sont évidemment en rapport avec leur teneur en tannin, pourraient bien avoir quelque relation avec sa distribution, et je me vis ainsi conduit à examiner d'autres écorces radiculaires colorées en brun au même point de vue.

Le résultat répondit à mon attente. J'examinai p. ex. les racines de *Quercus pedunculata*, *Corylus Avellana*, *Fagus sylvatica*, *Ulmus campestris*, *Alnus glutinosa*, et j'obtins aux dépens de toutes un développement énorme de *S. chromogena*, parfois aussi de *S. alba*. Très soigneusement nettoyées par un lavage prolongé, les racines fournissaient des plaques qui ne m'offraient souvent que des colonies de *Streptothrix* seulement. Ce dernier résultat fut obtenu p. ex. avec des racines d'orme, qui me donnèrent quatre variétés différentes du *S. chromogena*; puis encore avec les racines de chêne et de coudrier.

Je décrirai un peu plus en détail les expériences sur les racines du

chêne. Je m'efforçai d'abord de constater de quelle manière la distribution du *Streptothrix* est en relation avec l'âge des racines. Je nettoyai à cet effet les ramifications terminales coralliformes, encore recouvertes de poils radicellaires et de la coiffe; elles furent ensuite triturées et servirent aux ensemencements. Je rencontrai le *S. chromogena*, mais seulement en nombre extrêmement restreint. Je me servis ensuite de diverses racines recouvertes de mycéliums fongiques, notamment une racine noire, recouverte d'un mycélium très adhérent, et une autre racine blanche, couverte de flocons blancs, formant une couche lâche très épaisse, et répandant une forte odeur de terre. Ces deux racines provenaient de mon jardin, bien qu'elles y fussent rares, comparées aux racines normales [1]). L'ensemencement me donna des colonies isolées de *S. chromogena*. J'étudiai en troisième lieu les portions plus âgées des racines, encore recouvertes de l'écorce primaire, mais où commençait déjà l'accroissement secondaire, et où peut être il y avait donc déjà un début de dépérissement dans les cellules corticales primaires. Le *S. chromogena* s'y rencontre en masse. Comme j'ai obtenu des résultats analogues chez les autres racines d'arbres que j'ai examinées, j'en conclus que le *S. chromogena* a une préférence marquée pour les cellules de l'écorce des racines en voie de périr. Une plante herbacée, que j'examinai également à cause de sa haute teneur en tannin, savoir le *Polygonum bistorta*, me donna des résultats analogues; toutefois les colonies que j'en isolai appartiennent uniquement au *S. alba*.

Finalement j'étudiai encore les radicelles extrêmement ténues des *Rhododendron ponticum*, *Azalea mollis*, *A. indica* et *Calluna vulgaris*. Toutes me fournirent de nombreuses colonies de *Streptothrix* évidemment issues de la terre adhérente, qui ne se laissait que difficilement enlever des radicelles enchevêtrées. Mais le diagnostic fut rendu beaucoup plus difficile par la présence en masse de bactéries fortement liquéfiantes, surtout le *B. fluorescens liquefaciens*, et une bactérie pigmentaire bleue particulière (*Bacillus caeruleus* n. s.), généralement répandue dans le sol riche en humus.

Je suis obligé d'admettre que le *Streptothrix* n'a de préférence pour

[1]) Ces mycéliums appartiennent au *Merulius* ou un genre de Basidiomycètes connexe. Ce sont eux qui ont conduit à admettre le fameux „mycorhiza".

les racines que parce qu'il trouve dans leur voisinage comme à leur surface une nourriture appropriée. Il n'y a pas lieu d'admettre une autre influence spécifique de la racine vivante.

2. *Conditions de nutrition et rôle de S. chromogena dans la terre arable.*

Malgré que je sois donc d'avis, que l'on ne peut songer ici à une relation symbiotique dans le sens ordinaire, je crois cependant probable que le *Streptothrix* doit être utile aux plantes d'une manière quelconque, et que les conditions de nutrition de cet organisme pourront nous renseigner sur cette utilité. Le *Streptothrix* appartient aux microbes omnivores, et peut vivre et se multiplier dans les conditions les plus luxuriantes au point de vue de la nutrition comme dans la plus grande disette. Il y a p. ex. développement intense dans le bouillon de viande et le moût de bière, qui appartiennent aux milieux de culture les plus favorables aux microbes; mais le *Streptothrix* est d'autre part capable de donner des cultures assez abondantes dans un liquide de la composition que voici: eau distillée renfermant 0,05 % KH_2PO_4, 0,05 % $MgSO_4$ et 1 % de glucose, l'azote combiné n'étant donc pas expressément ajouté. Vers 28° C. il se forme dans ce liquide comme dans le bouillon, au bout de 3 à 4 jours, des flocons abondants, ressemblant à des végétations de moisissures, qui ne se résolvent pas en filaments isolés. On se tromperait cependant fort si l'on croyait que le *Streptothrix* ne réclame nullement d'azote combiné; il y en a dans l'eau distillée elle-même et dans l'air du laboratoire en quantité suffisante pour couvrir les exigences modestes du *Streptothrix*, et des expériences spéciales m'ont persuadé qu'il n'y a pas fixation de l'azote atmosphérique libre par cet organisme. Je ne puis cependant négliger de mentionner que les besoins d'azote sont ici remarquablement faibles, et pourraient superficiellement faire croire l'inverse. En présence de glucose, toute combinaison azotée peut être assimilée; c'est ce que je pus démontrer spécialement pour les sels ammoniacaux, les nitrates et les nitrites, l'asparagine et la peptone, surtout à forte et très forte dilution.

La fixation des moindres traces d'azote combiné dans les racines et leur voisinage immédiat peut être utile en ce qu'elle contrarie les déperditions d'azote par l'écoulement des eaux; de plus, quand les fila-

ments de *Streptothrix* meurent et se désorganisent, cet azote peut être mis de nouveau à profit par les plantes.

Il vient s'ajouter à ce qui précède qu'il peut être important pour les plantes que dans le sol s'accomplissent certains phénomènes vitaux intenses, qui ne peuvent être accomplis que par des microbes déterminés, et non par les racines des plantes, ou par les bactéries terricoles ordinaires. Je songe ici tout particulièrement aux phénomènes encore si mystérieux, qui doivent s'accomplir dans la formation de l'humus, et auxquels les *Streptothrix*, aussi bien le *S. chromogena* que le *S. alba*, prennent incontestablement part, si même ils n'y jouent pas un rôle prépondérant. Ces organismes sont particulièrement aptes à intervenir ici, tant par les conditions qui régissent leur nutrition, que par les propriétés suivantes. Ils sont anaérobies facultatifs, c'est-à-dire temporaires, et se rapprochent par là des bactéries, en s'écartant de la plupart des vraies moisissures, dont les rapproche cependant leur type de croissance. Ils produisent des enzymes tryptiques et diastatiques. Ils sont capables de se nourrir aussi bien dualistiquement aux dépens d'une substance carbonée quelconque et d'une matière azotée séparée, qu'aux dépens de matières albuminoïdes, surtout des peptones. Cela les distingue de nombreux autres microbes terricoles, qui ne se nourrissent que dualistiquement, et qui sont donc adaptés à des conditions d'existence bien plus étroites. Finalement le *S. chromogena*, comme il est décrit en détail ci-dessous, produit de la quinone, c'est-à-dire un corps qui peut agir comme ozonide ou véhicule d'oxygène. Je crois que cet organisme peut déployer dans les organes végétaux morts une activité toute spéciale, et en seconder énergiquement l'humification, tandis qu'il est probable que la quinone joue ici un rôle important. Le *Streptothrix* ne provoque guère de fermentations spéciales des matières sucrées, et cela peut avoir son importance, attendu qu'il ne sera pas ainsi la cause de pertes sensibles en combinaisons carbonées. Le glucose et d'autres espèces de sucres produisent seulement des traces d'acide, probablement de l'acide lactique.

Une propriété particulière du *Streptothrix*, c'est encore son pouvoir énergique de réduction des nitrates à l'état de nitrites. Bien que cette propriété soit un apanage de nombre de bactéries terricoles, il n'y en a probablement pas une qui soit plus active sous ce rapport. Il ne serait pas impossible que l'action des nitrites sur les sels ammoniacaux en présence d'anhydride carbonique, d'acide humique ou d'autres

acides organiques provoque le dégagement d'azote libre; toutefois il ne pourrait s'agir ici que de pertes minimes d'azote, et ceci uniquement dans le sol des jardins ou des champs cultivés. En effet, dans le milieu proprement dit du *Streptothrix*, le sol des forêts, on sait que les nitrates et les nitrites font presque complètement défaut. D'ailleurs, d'une manière générale, je considère ce phénomène comme tout à fait insignifiant au point de vue quantitatif; et je suis persuadé que les pertes éventuelles d'azote qui s'observent dans le sol et dans le fumier, sont dues au dégagement d'azote et d'ammoniaque par oxydation complète des substances organiques, sous l'influence surtout des bactéries vulgaires.

Résumant mon opinion sur les rapports des *Streptothrix* avec les racines végétales, je dirai que ces microbes peuvent devenir utiles aux plantes par leur biologie particulière, leurs conditions de nutrition et la part qu'ils prennent à la production de l'humus.

3. *Sur la manière de déceler la quinone dans les cultures de S. chromogena.*

Je fus rendu attentif à la production de quinone chez le *S. chromogena* par la découverte de trois réactions dans les cultures sur gélatine, réactions caractéristiques de la benzoquinone.

Tout d'abord, j'avais remarqué que les sels ferriques communiquent une teinte noirâtre à la gélatine brunie par le *S. chromogena* ou à une culture en solution de peptone. Je constatai ensuite que la gélatine de vieilles cultures est devenue insoluble dans l'eau bouillante, tout à fait comme quand on a fait agir sur la gélatine de la quinone libre ou un sel de chrome à la lumière. Cette réaction est très caractéristique de la quinone et, comme on s'en assure aisément, toute différente de l'action du tannin, à laquelle on songe involontairement dans les phénomènes de ce genre. C'est sur la production d'une combinaison insoluble de la gélatine et de la quinone que repose une autre propriété du *S. chromogena*. Cet organisme secrète de la trypsine, mais ne donne lieu que très peu de temps à une liquéfaction de la gélatine, et seulement à l'endroit où il est en contact direct avec elle, où il a donc pu agir énergiquement avant que la gélatine ne fût durcie par la quinone.

Je n'aurais toutefois jamais considéré cette réaction suffisante pour l'identification de la quinone, si je n'avais en outre observé la propriété

très importante des cultures de *S. chromogena* de mettre, en présence d'acide chlorhydrique, de l'iode en liberté aux dépens d'iodure de potassium, décomposition que l'on peut déceler sans peine au moyen d'empois d'amidon. Cette réaction, dans les cultures bien réussies, est si intense que je croyais d'abord qu'elle ne pouvait provenir que de la présence d'acide nitreux. Mais on montre aisément qu'il n'en est pas ainsi, car toutes les autres réactions caractéristiques de l'acide nitreux, telles p. ex. que la réaction avec la diphénylamine, font défaut dans les cultures de *S. chromogena* sans nitrate de potassium, qui cependant donnent très énergiquement la réaction avec l'empois ioduré.

Comme la formation de quinone n'a lieu qu'en présence d'un excès d'oxygène, elle est surtout abondante dans les cultures sur gélatine, moins forte dans les solutions nutritives, dans lesquelles la plupart des mycéliums de *Streptothrix* descendent au fond.

Pour déceler la quinone dans les cultures sur substratum solide, on peut se servir des milieux les plus divers. On obtient par exemple un bon résultat de la manière suivante:

On dissout de la gélatine du commerce dans de l'eau ordinaire de la canalisation; la solution renfermant 10 % de gélatine, est légèrement acidulée au moyen de quelques gouttes d'acide lactique et additionnée d'un peu d'amidon. On l'étale en une couche mince dans une cuvette; après solidification on inocule à la surface soit par stries soit en colonies le *S. chromogena*. Maintenue vers 23° C. la culture commence à se développer au bout d'une couple de jours; en même temps se montre le brunissement de la gélatine par suite de l'oxydation lente d'une portion de la quinone formée. Cette oxydation toutefois est ralentie par la présence d'acide, et la quinone s'accumule. Si donc on verse sur la gélatine de l'iodure de potassium dissous dans l'acide chlorhydrique, on verra apparaître une coloration bleue intense partout où la quinone s'est propagée par diffusion.

La réaction réussit d'ailleurs aussi très bien sur la gélatine ordinaire au bouillon de viande, à condition que ce milieu ne soit pas alcalin. Elle est tout aussi belle, sinon plus belle encore, sur l'agar pur, sans autre addition qu'une trace d'acide ou de $KH_2\ PO_4$ et d'un peu d'amidon; c'est-à-dire sur un milieu que l'on peut comparer à une feuille en train de se décomposer, ou d'autres matériaux analogues se rencontrant dans le sol.

Des plaques fraîches d'urine gélatinée sont aussi propres à la culture.

Cependant, on doit toujours songer que la quinone est instable à l'air en solution alcaline, et que l'on devra donc, pour compter par exemple le nombre des colonies de *Streptothrix* issues d'ensemencements de terre ou d'humus, opérer sur une gélatine amidonnée de réaction faiblement acide. Traitées par l'iodure de potassium et l'acide chlorhydrique, des plaques de cette nature donnent une idée réellement surprenante de la richesse du sol en *S. chromogena* et, comme on peut en déduire, en quinone libre.

Au cas où l'on désire démontrer la production de quinone dans les cultures liquides, il est à recommander que l'on fasse usage, soit d'un bouillon de viande faiblement acidulé, soit d'une solution de peptone dans l'eau de canalisation; on ajoutera dans l'un comme dans l'autre cas un peu d'amidon, et l'on cultivera vers 28 ou 30° C., qui se sont montré être les températures optimales. La démonstration de la présence de quinone et son dosage quantitatif peuvent se faire comme d'habitude au moyen d'iodure de potassium et d'amidon.

L'on peut de la manière suivante déceler directement la quinone sous forme de quinhydrone.

Je me préparai des cultures abondantes de *S. chromogena* dans des solutions renfermant, sur 100 parties d'eau de canalisation, 0,05 KH_2PO_4, 0,05 $(NH_4)_2SO_4$, 3 % de glucose. Ces cultures furent ensuite versées à la surface de plaques de gélatine, dans de grandes boîtes de verre. La composition de la gélatine était la suivante: 100 d'eau de canalisation, 10 de gélatine, 0,05 KH_2PO_4 et 0,1 d'amidon soluble. Ce procédé a l'avantage que la surface entière de la gélatine est complètement recouverte d'une végétation bien développée de *S. chromogena*, qui commence aussitôt à former de la quinone. Au bout d'un ou deux jours la plaque est complètement imbibée de quinone. Il est vrai que le *S. chromogena* produit un peu d'alcali, qui provoque l'oxydation de la quinone, mais la durée de la culture n'est pas nécessairement assez longue pour entraîner la déperdition de beaucoup de matière. On fait alors fondre les plaques, extrait la quinone en secouant avec du benzol, et mélange la solution avec une solution benzolique d'hydroquinone. L'évaporation lente me donna quelques aiguilles cristallines isolées de quinhydrone, très reconnaissables à leur dichroïsme et quelques autres propriétés caractéristiques. Toutefois l'extraction de la gélatine liquéfiée par le benzol n'est pas facile parce qu'il se forme une émulsion très difficile à séparer. Je n'ai pu obtenir de quinhydrone aux dépens des liquides nutritifs.

4. *Comment la quinone se forme-t-elle?*

Il y a trois manières essentiellement différentes dont la cellule vivante produit des substances chimiques: 1° comme produits de dédoublement du protoplasme lui-même; ces substances peuvent être nommées autobolites [1]); 2° comme produits de décomposition d'un corps étranger, sur lequel le protoplasme agit catalytiquement; ce sont les catabolites; et 3° comme produits d'une action enzymatique; ces produits peuvent dans certaines conditions prendre naissance à plus ou moins grande distance du protoplasme actif; ce sont les télébolites. Les catabolites à leur tour se divisent en deux groupes, suivant qu'ils prennent naissance par simple dédoublement des corps étrangers: ce sont les schizobolites; ou par dédoublement avec absorption simultanée d'autres corps: ce sont les hétérobolites. On sait que les produits des actions enzymatiques, les télébolites, peuvent également se former soit comme schizobolites soit comme hétérobolites; dans ce dernier cas avec absorption d'eau ou d'oxygène [2]).

Les actions des levûres sont très propres à rendre cette subdivision plus évidente. La sécrétion d'invertine se fait sans doute aux dépens du protoplasme, et cet enzyme est donc un autobolite. Le dédoublement du saccharose par l'invertine donne les télébolites glucose et lévulose. La production d'alcool aux dépens de ces sucres se fait par une action catalytique du protoplasme vivant; l'alcool est donc un catabolite [3]).

---

[1]) De βολις, flèche, ce qui est lancé.

[2]) Bien qu'à mon avis le mot „fermentation" ne doive s'appliquer qu'aux phénomènes catabolistes dans lesquels il y a dégagement de gaz, il me paraît que de nombreux auteurs, qui prennent l'expression de fermentation dans un sens bien plus large, et parlent p. ex. de fermentation pigmentaire, mucique, etc., sont tentés, sans se douter de la différence entre auto- et catabolisme, de considérer tous les phénomènes catabolistes comme fermentations. Mais si l'on identifie ces deux classes de phénomènes, on commet une erreur d'histoire scientifique.

[3]) Je lis avec surprise que M. E. Buchner, qui a constaté le fait intéressant que l'on peut exprimer le protoplasme vivant de la cellule de levûre, sans qu'il perde directement son pouvoir de provoquer la fermentation alcoolique, défend encore l'opinion inadmissible, qu'il s'agit ici d'une action enzymatique.

Dans lequel de ces trois groupes faut-il ranger la quinone? Comme on ne saurait songer à la production enzymatique de cette substance, il s'agit de décider si elle se forme comme autobilite ou comme catabolite.

Je crois, d'après les conditions de nutrition du *S. chromogena,* que la quinone doit être considérée comme un produit cataboliste de cet organisme, et prend naissance par l'action du protoplasme du *S. chromogena* sur la peptone ou un corps analogue.

En effet, la richesse en quinone des cultures n'est nullement en rapport avec leur richesse en *Streptothrix,* mais bien avec la teneur en albumine ou en peptone du liquide de culture.

C'est ainsi qu'une des meilleures solutions nutritives pour le *S. chromogena,* que je connaisse jusqu'à présent, a la composition suivante: 100 parties d'eau de la canalisation, 3 de glucose, 0,1 d'amidon, 0,05 de phosphate monopotassique et 0,05 de sulfate ammonique. Vers 27° C. il s'y forme au bout de peu de jours une végétation extrêmement développée de *S. chromogena,* en partie submergée, en partie flottante. Néanmoins la production de quinone y est si peu abondante que la réaction à l'iodure d'amidon y est extrêmement faible, tandis qu'après l'addition de chlorure ferrique ou d'alcalis, la culture, antérieurement incolore, demeure incolore. Si la réaction avec l'iodure d'amidon ne fait dans ce cas pas complètement défaut, cela s'explique à mon avis par ce que la mort inévitable de fragments mycéliens du *S. chromogena* fournit à l'action tryptique d'ailleurs assez faible de cet organisme des matériaux capables de donner des peptones, aux dépens desquelles se forme à son tour de la quinone. Cependant la quantité dont il s'agit ici est extrêmement faible, vu la grande sensibilité de la réaction iodée.

Si dans la solution susnommée on remplace le sulfate d'ammoniaque par de l'asparagine ou du nitrate de potassium, le résultat reste identique. Mais il est clair que si l'on fait usage de ce dernier corps on ne peut employer l'amidon ioduré pour déceler la quinone, attendu que le salpêtre donne du nitrite de potassium, et ceci avec une rapidité et une intensité surprenantes [1]). On doit donc avoir recours ici aux décolorations par l'alcali ou les solutions ferriques; or celles-ci font complète-

---

[1]) J'ai déjà observé antérieurement que je ne connais pas d'autre microbe que l'on puisse comparer au *S. chromogena* pour l'intensité de la formation de nitrites aux dépens de nitrates.

ment défaut dans ces conditions, de sorte que ni le glucose avec l'asparagine, ni le glucose avec un nitrate ou un nitrite ne sont des sources de quinone.

Il en est tout autrement quand il y a, dans les solutions, de la peptone ou un autre corps albuminoïde quelconque. C'est alors, et alors seulement qu'il y a production abondante de quinone. Je crois donc avoir démontré mon hypothèse que seulement la peptone ou un albuminoïde donnent par catabolisme de la quinone.

3 décembre 1899.

DE L'INFLUENCE DE QUELQUES CATALYSATEURS SUR L'OXYDATION DE SOLUTIONS D'ACIDE OXALIQUE

PAR

W. P. JORISSEN et L. TH. REICHER.

Première communication.

On sait que les solutions d'acide oxalique subissent à l'air et sous l'influence de la lumière, une oxydation [1]), qui fait défaut à l'obscurité, à condition qu'on ait pris soin de ne pas y laisser pénétrer des spores de moisissures, ou qu'on en ait empêché le développement par des moyens appropriés, tels que l'addition d'une quantité suffisante d'acide sulfurique [2]).

L'oxydation de l'acide oxalique à la lumière fournit de l'anhydride carbonique et de l'eau. M. Richardson [3]) observa également la formation de peroxyde d'hydrogène; ce qui le conduisit à admettre que l'oxydation se fait d'après l'équation suivante :

$$C_2\, O_4\, H_2 + O_2 = 2\, CO_2 + H_2\, O_2$$

et que l'eau oxygénée ainsi formée oxyde de nouveau de l'acide oxalique.

Downes et Blunt [4]) découvrirent qu'en éclairant les solutions à tra-

---

[1]) Voir pour la bibliographie de ces phénomènes: W. P. Jorissen, *Arch. Néerl.*, Sér. II, T. II, p. 435 ssv.

[2]) E. Riegler, *Zeitschr. f. anal. Chemie*, Bd. 35, 1896, p. 522. Jorissen, l. c. p. 441.

[3]) *Journ. Chem. Soc.*, vol. 65, 1894, p. 450.

[4]) *Proc. Roy. Soc.*, vol. 29, 1879, p. 219.

vers un verre rouge, on n'observe presqu'aucune oxydation. C'est au même résultat qu'est arrivé M. HUGO DE VRIES [1]), qui n'observa qu'une faible oxydation, à la lumière rouge, des solutions d'acide oxalique, et aucune oxydation de solutions d'acides malique, tartrique et citrique.

L'oxydation dont il s'agit nous offre un exemple d',,action catalytique" de la lumière solaire, dont nous connaissons déjà de si nombreux exemples [2]). L'action de la lumière est aidée d'une manière très active par la présence de certaines substances, qui provoquent une accélération des phénomènes d'oxydation. Il faut citer ici en premier lieu les sels ferriques, dont l'action a été étudiée par MM. HUGO DE VRIES [3]) et LEMOINE [4]). M. DE VRIES trouva que même des traces de sels ferriques sont capables de décomposer en fort peu de temps des quantités très importantes d'acides organiques. Les combinaisons ferriques en effet provoquent d'une part une oxydation énergique des acides, tandis qu'en même temps les sels ferreux formés absorbent de nouveau l'oxygène de l'atmosphère. C'est ainsi p. ex. que 10 cm.^{3} d'une solution décinormale d'acide oxalique perdirent, avec le concours d'une trace de chlorure ferrique, et en deux heures, au soleil, 2,5 cm.^{3}; 10 cm.^{3} de solutions de même concentration d'acides malique, tartrique et citrique perdirent respectivement, au bout de sept heures d'exposition au soleil, et additionnées de la même substance, 2,0, 2,5 et 3,6 cm.^{3} d'acide. Des solutions d'acide oxalique privées de fer au contraire perdirent dans les mêmes conditions, en huit heures, sur 10 cm.^{3} 0,5—2,5; dans une seule expérience isolée jusque 5 cm.^{3}; c'est-à-dire en deux heures de 0,12—1,25 cm.^{3}

Chez les autres acides nommés ci-dessus la différence est encore plus grande. La perte fut ici en moyenne, dans une solution privée de fer, de 0,5 cm.^{3} sur 10 en 16 heures, de sorte que dans le même intervalle de temps la quantité d'acide oxydé en présence de sel ferrique est plus que décuplée.

---

[1]) *Versl. en Meded. Koninkl. Akad. van Wetensch.*, 3e serie, 1e deel, 1884, p. 114.

[2]) Voir entre autres BECQUEREL, La lumière, ses causes et ses effets, Paris, 1868, II, pp. 45 ssv. — ARIENS KAPPERS, thèse de doctorat, Groningue, 1872. — CHASTAING, *Ann. chim. phys.*, 5e série, T. 11, 1877.

[3]) l. c.

[4]) *Compt. rend.*, T. 112, 1891, pp. 936, 992, 1124.

Nièpce de St. Victor et L. Corvisart [1]) étudièrent entre autres l'influence des combinaisons d'urane sur l'oxydation de solutions d'acide oxalique. Une solution à 4 %, chauffée jusqu'à l'ébullition avec une solution à 1 % de nitrate uranique, ne subit aucune modification, même quand on la conserve 40 heures à la température d'incubation, *mais à l'obscurité.* Il suffit toutefois de soulever le couvercle de l'appareil de manière à laisser pénétrer un instant la lumière, même d'un ciel couvert, pour qu'il commence à se dégager immédiatement des bulles gazeuses. L'exposition pendant une heure, au mois d'août, au soleil du matin, permettait de récolter une quantité considérable d'oxyde carbonique combustible, provenant de cette décomposition. Ni l'action de l'acide du sel, ni la chaleur, n'ont ici d'importance, car les auteurs ont observé la même action en opérant à 0°, et en faisant usage au lieu du nitrate de l'oxyde d'urane.

M. Jorissen [2]) a découvert que non seulement la vitesse d'oxydation de solutions d'acide oxalique à la lumière augmente par l'addition sulfate de manganèse, mais de plus que l'oxydation, qui n'a pas lieu à l'obscurité ou tout au moins est pratiquement imperceptible, a lieu avec une vitesse sensible en présence de sulfate de manganèse. Au bout de soixante jours, dans ce dernier cas, la diminution du titre était à température ordinaire de 1 % et au bout de 140 jours de 9 % du titre primitif.

Récemment encore M. Sulc [3]) fut amené par les recherches de M. Jorissen sur la décomposition des solutions d'acide oxalique par les champignons [4]) (les recherches sur l'influence du sulfate de manganèse lui étaient restées inconnues, parce qu'il n'avait lu qu'un compte-rendu), à étudier l'influence du palladium, de l'argent et du platine sur les solutions oxaliques, à l'obscurité. Il trouve qu'en présence des métaux ci-dessus mentionnés il y a oxydation.

Les acides sulfurique et borique, d'après les observations de M. Jorissen [5]), accélèrent l'oxydation de l'acide oxalique à la lumière. Ce phé-

---

[1]) *Compt. rend.*, T. 49, 1859, p. 368; *Liebig's Ann.* Bd. 37, 1860, p. 112.
[2]) loc. cit.
[3]) *Zeitschr. f. physik. Chem.*, Bd. 28, 1899, p. 719.
[4]) loc. cit.
[5]) ibid.

nomène est d'accord avec le fait découvert par M. OSTWALD [1]), et qui se rattache à des observations de M. LANDOLT [2]), suivant lequel il faut en général considérer les acides comme accélérateurs des phénomènes d'oxydation [3]). D'accord avec tout ceci, M. BIGELOW [4]) observa que les acides succinique et carbonique accélèrent l'oxydation de solutions de sulfite de sodium. M. VERNON HARCOURT [5]) au contraire rapporte que l'addition d'un acide retarde l'oxydation de solutions d'acide sulfureux [6]), tandis que MM. LOTHAR MEYER et BINNECKER observèrent [7]) que l'acide sulfurique n'a aucune influence sur cette oxydation.

Un grand nombre d'auteurs ont observé des actions catalytiques dans les phénomènes d'oxydation.

C'est ainsi que, d'après ROESSLER, l'oxydation de solutions d'acide sulfureux est fortement accélérée par l'addition de sulfate de cuivre [8]). D'autre part, LOTHAR MEYER et BINNECKER [9]) trouvèrent que le sulfate de manganèse et le chlorure du même métal ont une grande influence sur cette oxydation; tandis que les sels de fer, de cobalt, de nickel, de zinc, de cadmium et de magnésium sont moins actifs. Les sulfates de thallium et de potassium sont sans action.

D'après M. PRICE [10]), la réaction entre l'iodure de potassium et la persulfate de potassium est énergiquement activée par les sels de fer et de cuivre. Au contraire, les bichromates, l'acide chromique, le nitrite de sodium et les sulfates de Co, Ni, Zn, Mg, K, Na et NH_4 n'ont qu'une faible influence. Les acides molybdique et vanadique sont

---

[1]) *Zeitschr. f. physik. Chem.*, Bd. 2, 1888, p. 127.

[2]) *Berl. Akad. Ber.*, 1887, p. 21; — *Zeitschr. f. physik Chem.* Bd. 1, 1887, p. 194.

[3]) MEYERHOFFER, (*Zeitschr. f. physik. Chem.*, Bd. 2, p. 505) institua des expériences dans ce sens sur grande échelle; voir aussi BURCHARDT, *Zeitschr. f. physik. Chem.*, Bd. 2, p. 838.

[4]) *Zeitschr. f. physik. Chem.*, Bd. 26, 1898, p. 493.

[5]) *Report Brit. Assoc.*, 1864, Notes and abstracts, p. 28.

[6]) On sait que les solutions ferreuses et stanneuses s'oxydent plus difficilement à l'air en présence qu'en l'absence d'un acide. Mais il est probable que dans ce cas-ci l'action de l'acide ne sera pas la même. Voir aussi BODLÄNDER, Ueber langsame Verbrennung, 1899, p. 402.

[7]) *Ber. d. d. chem. Ges.*, Bd. 20, 1887, p. 3058.

[8]) *Dingl. polyt. Journ.*, Bd. 242, 1881, p. 285.

[9]) *Ber. d. d. chem. Ges.*, Bd. 20, 1887, p. 3058.

[10]) *Zeitschr. f. physik. Chem.*, Bd. 27, 1898, p. 474.

sans action. M. OSTWALD [1]) observa que l'oxydation de l'acide iodhydrique par l'acide bromique est accélérée par l'addition d'acide chromique, de sels de fer [2]), de chlorure et de bromure de manganèse (par l'un et l'autre dans une faible mesure), d'acides molybdique, nitreux, vanadique, de sels d'uranyle, d'or et de platine, d'acide sélénieux, etc. Etaient sans action les chlorures de K, Na, NH_4, Mg, Sr, Zn, Ni, Co, Pd, Ir, l'acide tungstique, etc. M. SCHILOW [3]) découvrit que dans la réaction nommée ci-dessus, les acides arsénomolybdique, pyrogallique, le chromate de potassium et le bichromate, les sulfates ferreux et ferrique, le sulfate de chrome agissent comme accélérateurs. Les ferro- et ferricyanures de potassium sont sans action, et nombre de corps provoquèrent un retard de l'oxydation [4]).

On connait d'ailleurs l'action accélératrice, découverte par SCHÖNBEIN [5]), des sels de fer (et du sang) sur la réaction entre l'iodure de potassium et l'eau oxygénée.

On a dans ces derniers temps étudié l'action de l'eau oxygénée sur un grand nombre de combinaisons en présence d'une trace de sel ferrique. Ainsi dans le cas de l'acide tartrique M. FENTON [6]), chez les hydrates de carbone MM. CROSS, BEVAN et SMITH [7]), chez le furfurol MM. CROSS, BEVAN et HEIBERG [8]), chez la glycérine, le glycol, l'érythrite, la mannite, la dulcite et la sorbite MM. FENTON et JACKSON [9]). D'après SCHÖNBEIN [10]), la poudre de fer et les sels ferriques accélèrent aussi les réactions entre l'acide chromique et l'iodure de potassium,

---

[1]) *Ibid.*, Bd. 2, p. 138.

[2]) MEYERHOFFER, (*Zeitschr. f. physik. Chem.*, Bd. 2, p. 596) étudia en détail l'influence des sels de fer sur cette réaction.

[3]) *Zeitschr. f. physik. Chem.*, Bd. 27, 1898, p. 513.

[4]) Des retards de même nature ont été découverts par M. BIGELOW (loc. cit.) dans l'oxydation de solutions de sulfite de sodium; et par M. CENTNERSZWER (*Zeitschr. f. physik. Chem.*, Bd. 26, 1898, p. 9), dans l'oxydation du phosphore.

[5]) *Verh. naturf. Gesellsch.*, Basel. I, 1857, p. 471; *Abh. math. phys. Klasse kgl. Akad.* München, VIII, 1860, p. 407. MEISSNER. Unters. über den Sauerstoff. 1863, p. 78.

[6]) *Journ. Chem. Soc.*, vol. 65, 1895, p. 899; *Proc. Chem Soc.*, 1897/98, No. 194, p. 119.

[7]) *Proc. Chem. Soc.*, 1897/98, No. 194. p. 115; *Journ. Chem. Soc.*, vol. 73, 1898, p. 459.

[8]) *Proc. Chem. Soc.*, vol. 15, No. 210, p. 130.

[9]) *Brit. Assoc.*, 1898; *Chem. News*, vol. 78, 1898, p. 187; *Proc. Chem. Soc.*, 1898/99, No. 200, p. 240.

[10]) *Pogg. Ann.*, Bd. 105, 1858, p. 266.

ainsi qu'entre l'acide chlorique et l'indigo. Nous ne signalerons ici qu'en passant l'action accélératrice bien connue du platine [1]) dans un grand nombre de phénomènes d'oxydation, entre autres dans la fabrication de l'acide sulfurique (procédé Clemens Winkler).

Les combinaisons du manganèse surtout ont été étudiées en détail au point de vue de l'action accélératrice qu'elles exercent sur l'oxydation. Vernon Harcourt [2]) p. ex. rapporte les résultats d'expériences sur le rôle qu'exerce le sulfate de manganèse dans l'oxydation de l'acide sulfureux par l'oxygène de l'air, et dans celle de l'acide oxalique par le permanganate de potassium [3]) et l'acide chromique. L'oxydation qu'il observe dans une solution de chlorure stanneux renfermant beaucoup d'acide chlorhydrique, par l'oxygène de l'air, oxydation qui a lieu en même temps que celle par le permanganate de potassium [4]), doit très probablement être attribuée à l'accélération par le chlorure de manganèse formé.

Les recherches de Binnecker et Lothar Meyer ont déjà été citées ci-dessus.

Krutwig [5]) observa qu'en présence de sulfate de manganèse l'oxydation de l'acide tartrique au moyen de permanganate de potassium a lieu beaucoup plus rapidement, et d'autant plus rapidement qu'on a ajouté plus de sulfate de manganèse [6]).

---

[1]) Dammer, *Handb. der anorgan. Chemie*, III, 788; — E. Mulder, *Rec. trav. chim.*, Tome 2, p. 44. — Hasenclever, *Chem. Industrie*, Bd. 22, 1899, p. 25. — Eng. Pat.: *Journ. Soc. Chem. Ind.* 1898, p. 924; 1899, p. 584, etc.; voir aussi pour l'influence de l'oxyde ferrique (et d'autres corps) dans cette fabrication: Wöhler et Mahla (*Lieb. Ann.* Bd. 5, 1852); Lunge et Salathe (*Ber. d. d. chem. Ges.* Bd. 10, p. 1824).

[2]) *Report Brit. Assoc.*, 1864, Notes and Abstracts, p. 28.

[3]) Déjà en 1863, Kessler (*Pogg. Ann.* Bd. 119, p. 227) a appelé l'attention sur l'action accélératrice du sulfate de manganèse dans l'oxydation de l'acide oxalique par le permanganate de potassium.

[4]) *Report. Brit. Assoc.* 1862; Transact. p. 43. Nous espérons être plus tard en mesure de publier de nouvelles expériences sur ce phénoméne. Déjà Lenssen et Löwenthal (*Journ. f. prakt. Chemie.* Bd. 76, 1859, p. 484) observèrent que l'oxydation du chlorure stanneux au moyen de l'oxygène atmosphérique est accélérée par le permanganate de potassium et l'acide chromique. Ils observèrent une accélération analogue par ces deux substances dans l'oxydation par l'oxygène atmosphérique des solutions d'acide sulfureux additionnées d'acide chlorhydrique (*Journ. f. prakt. Chem.* Bd. 86., 1862, p. 193).

[5]) *Zeitschr. f. physik. Chem.*, Bd. 2, p. 794.

[6])

Quantités du sulfate de *Mn*	0	0,25	0,50	0,75	1,0	1,5	2	3	5 gr.
Fin de la réaction au bout de	150	65	65	58	43,5	43	40	30	20 min.

M. Livache [1]) étudia l'oxydation de l'huile de lin sous l'influence de petites quantités de sels de manganèse, de plomb, de cuivre, de zinc, de cobalt, de nickel, de fer, de chrome, etc. L'oxydation eut lieu le plus rapidement en présence de manganèse. M. Bertrand [2]) observa l'accélération et l'oxydation d'une solution d'hydroquinone en présence d'une petite quantité de „*laccase*", ferment oxydant soluble de l'arbre à laque. Les cendres de ce ferment décelaient une assez forte teneur en manganèse. La précipitation fractionnée par l'alcool d'une solution aqueuse de laccase lui donna deux espèces de produits, l'un plus actif, l'autre moins actif que la matière primitive. Ces variétés de laccase renfermaient respectivement 0,159, 0,126 et 0,098 % de manganèse; en un temps donné 50 cm.^{3} d'une solution d'hydroquinone à 2 % absorbèrent en présence de 2 gr. de chacune de ces laccases, respectivement 19,1, 15,5 et 10,6 cm.^{3} d'oxygène. M. Bertrand [3]) répéta ces expériences avec divers sels de manganèse et agita pendant un certain temps 1 gramme d'hydroquinone, dissous dans 100 cm.^{3} d'eau, avec 0,1 gr. MnO (à l'état de sel). Il étudia de cette manière les nitrate, sulfate, chlorure, formiate, benzoate, acétate, salicylate, lactate, gluconate et succinate de manganèse; les quantités absorbées furent respectivement les suivantes:

1,5; 1,6; 1,8; 7,4; 15,3; 15,7; 16,3; 17,6; 21,6; 22,1 cm.^{3}

Un résultat curieux fut obtenu dans une expérience où l'auteur combina la laccase et le sulfate de manganèse. Dans une solution d'hydroquinone, à laquelle avait été ajoutée une certaine quantité de sulfate de manganèse, la quantité d'oxygène absorbée était de 0,3 cm.^{3}, et de 0,2 cm.^{3} dans une solution analogue, additionnée de laccase; en présence des deux catalysateurs au contraire la quantité d'oxygène absorbée fut de 6,3 cm.^{3} d'oxygène [4]).

---

[1]) *Compt. rend.*, 3 déc. 1883; voir aussi *Compt. rend.* T. 124, 1897, p. 1520 et Vernis et huiles siccatives 1896, p. 181.

[2]) *Compt. rend.* T. 124, 1897. p. 1033.

[3]) *Ibid.*, p. 1355.

[4]) Voir Price (*Zeitschr. f. physik. Chem.* Bd. 27, 1898, p. 474) qui observa que dans la réaction entre l'iodure de potassium et le persulfate du même métal, un mélange de sulfate de cuivre et de sulfate ferreux a une action catalysante plus intense que chacun de ces sels pris à part. M. Traube, (*Ber. d. d. chem. Ges.*, Bd. 17, 1884, p. 1064) trouva que le sulfate de cuivre aide le sulfate ferreux dans son action catalysante sur le mélange d'eau oxygénée et d'iodure de potassium.

Les sels de *Fe, Al, Ce, Zn, Cu, Ca, Mg* et *K* n'activent pas l'action de la laccase.

M. Villiers observa [1]) qu'une solution saturée d'acide oxalique, additionnée d'un volume égal (25 % en volume) d'acide chlorhydrique et d'acide nitrique (également 25 %), ne s'oxyde pas à la température de l'ébullition. Si l'on ajoute cependant une faible quantité d'un sel de manganèse, la réaction commence bientôt, avec dégagement d'anhydride carbonique et d'azote.

Le glucose et le saccharose [2]) sont oxydés d'une manière analogue. La concentration des acides est modifiée suivant la nature du corps. M. Villiers [3]) recommande cette méthode pour la destruction des matières organiques dans les recherches toxicologiques. On mélange la substance à examiner avec de l'acide chlorhydrique dilué (1 vol. sur 2—3 vol. d'eau), on ajoute quelques gouttes d'une solution de sel de manganèse, et puis, en chauffant modérément, lentement et goutte à goutte, de l'acide nitrique.

Nous devons encore signaler ici l'accélération de l'oxydation de l'hydrogène par l'oxygène libre. La rapidité de cette oxydation dépend en toute première ligne, d'après M. van 't Hoff [4]), de la paroi de verre. C'est ce qu'observèrent aussi MM. V. Meyer, Krause, Askenasy et Freyer [5]), qui remarquèrent en outre l'accélération par l'argent. MM. Wilm [6]) et Berthelot [7]) étudièrent une influence dans le même sens, exercée par le platine, tandis que d'après M. Philips [8]) l'asbeste de palladium, d'après MM. Gauthier et Hélice [9]) la porcelaine, et d'après M. Berthelot [10]) les alcalis et la baryte ont une influence analogue.

---

[1]) *Compt. rend.*, T. 124, 1897, p. 1349.

[2]) D'après M. von Lippmann, (*Deutsche Zuckerindustrie*, Bd. 23, p. 513, 1898), M. Moissan a également observé que l'oxydation du sucre de canne par les substances qui autrement n'agissent qu'avec lenteur est accélérée par le sulfate de manganèse. Nous n'avons pu trouver la source originale de ce fait.

[3]) *Compt. rend.*, T. 124, 1897, p. 1457.

[4]) *Etudes de dyn. chim.*, 1884. p. 58—60.

[5]) *Lieb. Ann.* Bd. 264, 1891, p. 85; Bd. 269, 1892, p. 49. — *Ber. d. d. chem. Ges.*, Bd. 25, 1892, p. 624.

[6]) *Ber. d. d. chem. Ges.*, Bd. 14, 1881, p. 878.

[7]) *Compt. rend.*, T. 94, 1882, p. 1377.

[8]) *Amer. Chem. Journ.*, vol. 16, 1894, p. 166.

[9]) *Compt. rend.*, T. 122. 1896, p. 566.

[10]) *Compt. rend.*, T. 125, 1897; p. 271; — *Ann. chim. phys.* 7e série, T. 13, 1898, p. 30.

On connaît aussi l'influence de divers corps sur la vitesse d'oxydation du phosphore par l'oxygène atmosphérique [1]) et celle des oxydes de *Cu* et de *Ba* sur l'oxydation de solutions d'ammoniaque [2]).

Le but du présent travail était en premier lieu de faire une étude comparée touchant l'action de divers catalysateurs sur l'oxydation de solutions d'acide oxalique. Nous avons en outre tâché d'élucider les relations entre l'accroissement de la rapidité de l'oxydation et la concentration du catalysateur.

Nos expériences ont été faites en majorité à la lumière solaire directe ou à la lumière diffuse. On rencontre ici certaines difficultés, qui semblent avoir en effet exercé une influence réelle sur les résultats de nos recherches.

Déjà M. HUGO DE VRIES, à propos de ses expériences sur l'oxydation de solutions des acides organiques à la lumière [3]), fait remarquer la possibilité que les parois du vase ne réfléchissent ou n'absorbent pas toutes une même portion de la lumière; la couleur du verre doit avoir aussi une grande influence. Une autre source d'erreurs doit être cherchée dans la surface variable du liquide qui est exposée à l'air; en effet, cette surface ne dépend pas uniquement du diamètre du vase; il faut encore tenir compte de la hauteur plus ou moins grande à laquelle les parois de verre sont mouillées au-dessus de ce niveau.

Toutes ces perturbations, comme probablement encore bien d'autres, se sont fait sentir dans nos expériences, et doivent être prises en considération quand on veut apprécier nos résultats, qui ne peuvent pour cette raison être considérés que comme préliminaires.

---

[1]) GRAHAM, *Pogg. Ann.*, Bd. 17, 1829, p. 375. JOUBERT, Thèses, Paris, 1874. CENTNERSZWER, *Zeitschr, f. physik. Chem.* Bd. 26, 1898, p. 9.

[2]) SCHÖNBEIN; B. VAN DER MEULEN, *Maandbl. voor Natuurwetensch.*, Deel 8, 1878, p. 85; Deel 9, p. 105.

[3]) *loc. cit.*

A. Etude comparée de l'action de divers catalysateurs sur la vitesse d'oxydation de solutions d'acide oxalique.

Nous avons étudié l'action des catalysateurs suivants: les sulfates de potassium, magnésium, manganèse, et chrome, le sulfate ferreux, les sulfates céreux et cérique, le fluorure de sodium, les acétate, benzoate, butyrate, oxalate de manganèse, et les sulfates de thorium, yttrium et erbium. L'emploi des sels de cérium nous fut suggéré par les idées émises par M. Killing relativement à l'oxygénation au moyen d'oxyde de cérium des corps incandescents actuellement en usage dans les becs de gaz [1]. Pour ce qui concerne le fluorure de sodium, M. Peters rapporte [2] que l'addition de ce sel à une solution de sulfate ferreux accéléra probablement assez fort l'oxydation par l'acide chromique et le permanganate de potassium.

La méthode de recherches que nous avons appliquée était généralement la suivante: $^1/_{200}$ gramme-moléc. d'acide oxalique, $^1/_{1000}$ [3]) gramme-moléc. du catalysateur et 5 cm.^{3} d'acide sulfurique concentré (pour la conservation), dissous dans de l'eau distillée de manière à former 100 cm.^{3}, furent versés dans des flacons ou des ballons bien nettoyés, de capacité aussi égale que possible. Ces flacons, après que le titre du contenu eût été déterminé au moyen de permanganate de potassium, furent bien clos et exposés à la lumière diffuse; au bout d'un certain temps il fut procédé à un nouveau dosage. La capacité des récipients était telle qu'il y avait toujours assez d'air pour l'oxydation.

Comme contrôle certains flacons n'étaient remplis que d'acide oxalique, d'acide sulfurique et d'eau, par conséquent sans catalysateur (abstraction faite de l'action de l'acide sulfurique). Ici comme dans les expériences suivantes, tous les deux jours l'ordre des vases exposés à la lumière fut interverti, afin d'obtenir une éclairage plus homogène. Les résultats de ces recherches sont réunis dans les tableaux suivants.

---

[1]) Schillings *Journ. f. Gasbeleucht.*, Bd. 39, 1896, p. 697.

[2]) *Zeitschr. f. physik. Chem.*, Bd. 26, 1898, p. 236.

[3]) Pour $Cr_2(SO_4)_3$, $Ce_2(SO_4)_3$, $Y_2(SO_4)_3$ et $Er_2(SO_4)_3$ $^1/_{2000}$ grammes-moléc.

a.

No.		Titre [1]) au bout de 0 j.	44 j.	Diminution %[2]) au bout de 44 jours.
1	0,241 gr. $MnSO_4 . 5\,H_2O$	0,1008	0,0843	15,4
2	0,174 gr. K_2SO_4	0,1018	0,0980	3,7
3	0,278 gr. $FeSO_4 . 7\,H_2O$	0,1000	0,0671	32,9
4	0,246 gr. $MgSO_4 . 7\,H_2O$	0,1011	0,0980	3,1
5	0,998 gr. $Cr_2(SO_4)_3 . K_2SO_4 . 24H_2O$	0,0993	0,0845	14,9
6	sans catalysateur	0,1055	0,0963	8,7
7	„ „	0,1016	0,0965	5,0
8	„ „	0,1003	0,0988	1,5

b.

No.		Titre au bout de 0 j.	48 j.	Diminution % au bout de 48 jours.
1	0,241 gr. $MnSO_4 . 5\,H_2O$	0,1007	0,0281	72,1
2	0,174 gr. K_2SO_4	0,1010	0,0714	29,3
3	0,278 gr. $FeSO_4 . 7\,H_2O$	0,1053	0,0330	68,6
4	0,246 gr. $MgSO_4 . 7\,H_2O$	0,1000	0,0675	32,2
5	0,998 gr. $Cr_2(SO_4)_3 . K_2SO_4 . 24H_2O$	0,1005	0,0335	66,6
6	sans catalysateur	0,0990	0,0670	32,3
7	„ „	0,1010	0,0699	30,8

c.

No.		Titre au bout de 0 j.	18 j.	Diminution % au bout de 18 jours.
1	0,2412 gr. $MnSO_4 . 5\,H_2O$	0,0704	0,0476	32,4
2	0,2782 gr. $FeSO_4 . 7\,H_2O$	0,0704	0,0314	55,4
3	sans catalysateur.	0,0704	0,0665	5,5

[1]) 0,1008 = 0,1008-normal.

[2]) La différence des titres, divisée par le premier, et multipliée par 100.

d.

No.		Titre au bout de 0 j.	Titre au bout de 26 j.	Diminution % au bout de 26 jours.
1	0,425 gr. sulf. cérique [1])	0,0867	0,0246	71,6
2	sans catalysateur	0,0867	0,0699	19,4

e.

No.		Titre au bout de 0 j.	Titre au bout de 27 j.	Diminution % au bout de 27 jours.
1	0,1 gr. de sulf. céreux crist.	0,0872	0,0305	65,0
2	sans catalysateur	0,0872	0,0660	24,3

f.

No.		Titre au bout de 0 j.	Titre au bout de 34 j.	Diminution % au bout de 34 jours.
1	0,151 gr. $MnSO_4 . 5 H_2O$	0,1004	0,0424	57,8
2	0,284 gr. $Ce_2(SO_4)_3$	0,0999	0,0564	43,5
3	0,042 gr. $NaFl$	0,1004	0,0580	42,2
4	sans catalysateur	0,0977	0,0644	33,4
5	„ „	0,1004	0,0762	24,1

g.

No.		Titre au bout de 0 j.	Titre au bout de 19 j.	Diminution % au bout de 19 jours.
1	sulf. d'yttr.	0,0940	0,0840	10,6
2	sulf. d'erb.	0,0870	0,0560	35,6
3	sulf. de thor.	0,0476	0,0285	40,1
4	sans catalysateur.	0,1100	0,0930	15,5

[1]) Rapporté au sel anhydre.

Il faut observer ici que pour calculer le titre des solutions d'acide oxalique, auxquelles a été ajouté du sulfate ferreux, la quantité de permanganate de potassium, nécessaire à l'oxydation du sel de fer, a été défalquée de la quantité totale nécessaire. Dans le cas du sulfate cérique, il se produisit au cours du dosage au moyen de la solution de permanganate une très lente décoloration de cette dernière, provenant de l'oxydation du sulfate céreux formé par réduction du sulfate cérique par l'acide oxalique [1]). Le même phénomène s'observa chez le sulfate céreux.

Les données expérimentales précédentes montrent que les sulfates de potassium et de magnésium n'accélérent ou ne retardent pas sensiblement l'oxydation de l'acide oxalique. Les sulfates de manganèse et de chrome la favorisent au contraire très fortement et à peu près en proportion égale. Le sulfate ferreux, d'après les séries d'expériences *a* et *c*, donne une accélération à peu près deux fois aussi forte que les sulfates de manganèse et de chrome; d'après la série *b*, l'accélération pour ces trois sels est à peu près la même.

Les sulfates céreux et cérique accélèrent considérablement l'oxydation de l'acide oxalique, ainsi que le faisait prévoir l'hypothèse de M. Killing. Le fluorure de sodium paraît accélérer très notablement ce phénomène, à peu près autant que le sulfate céreux (voir Peters, cité ci-dessus, p. 350). La série d'expériences *g* montre que le sulfate d'yttrium n'exerce pas d'action accélératrice, mais bien au contraire les sulfates d'erbium et de thorium. Il faut remarquer ici que l'on ne peut bien comparer la diminution de titre dans l'expérience avec les sels d'erbium et de thorium, attendu que par suite de la faible solubilité des oxalates qui se forment, les quantités de ces sels ne peuvent être considérées comme équivalentes.

Finalement nous avons encore fait une série d'expériences avec divers sels de manganèse [2]), dans lesquelles des quantités équivalentes de ces sels étaient mises en action et par suite les mêmes quantités de manganèse. (Ces expériences appartiennent aussi à la catégorie B). Dans chacune des expériences qui suivent, 110 cm.^{3} de la solution oxalique environ décinormale renfermaient:

---

[1]) Dammer, *Handb. d. anorg. Chem.*, Bd. 3, p. 14.

[2]) Les sels de manganése employés à cet effet avaient été examinés quant à leur teneur en manganèse.

No. 1	0,17	mgr. de manganèse.
„ 2	0,84	„ „
„ 3	1,68	„ „
„ 4	4,19	„ „
„ 5	8,38	„ „
„ 6	16,76	„ „
„ 7	41,90	„ „

Pour conserver inaltérée la solution pendant quelque temps il y fut ajouté un peu d'essence de moutarde [1]). Contrairement aux expériences précédentes, nous avons toutefois dû titrer à la soude au lieu de permanganate de potassium, attendu que l'essence est attaquée par ce dernier réactif.

Les sels de manganèse employés furent les suivants: sulfate, acétate, benzoate, butyrate et oxalate; nous avons pour établir la comparaison examiné aussi des solutions sans addition de manganèse. Il fallut naturellement aussi apporter une correction pour la quantité de soude consommée par le sel; cette quantité a été déduite dans le tableau ci-dessous: c'était la différence de titre initial entre les solutions oxaliques avec et sans sel de manganèse. Dans toutes les expériences les solutions d'acide oxalique avaient à peu près la même concentration.

No.	Titre au bout de			Diminution % au bout de	
	0 jours	17 jours	38 jours	17 jours	38 jours
		Sulfate de manganèse.			
1	0,1002	0,0900	0,0813	10,2	16,7
2	„	0,0878	0,0714	12,4	28,6
3	„	0,0878	0,0736	12,4	26,4
4	„	0,0860	0,0736	14,2	26,4
5	„	0,0865	0,0706	13,7	29,4
6	„	0,0827	0,0129	17,5	37,1
7	„	0,0816	0,0596	18,6	40,4

[1]) D'après une communication verbale de M. le professeur R. Saltet, l'addition d'une minime quantité (une ou deux gouttes au litre) de cette huile à une solution $^1/_{10}$ normale d'acide oxalique en empêche des années durant la décomposition par des moisissures.

No.	Titre au bout de			Diminution % au bout de	
	0 jours	17 jours	38 jours	17 jours	38 jours
			Acétate de manganèse.		
1	0,1002	0,0895	0,0791	10,7	20,9
2	„	0,0851	0,0686	15,1	31,4
3	„	0,0856	0,0703	14,6	29,7
4	„	0,0860	0,0755	14,2	24,5
5	„	0,0849	0,0706	15,3	29,4
6	„	0,0838	0,0679	16,4	32,1
7	„	0,0876	0,0701	12,6	29,9
			Benzoate de manganèse.		
1	0,1002	0,0862	0,0763	14,0	23,7
2	„	0,0873	0,0769	12,9	23,1
3	„	0,0868	0,0748	13,4	25,2
4	„	0,0884	0,0796	11,8	20,4
5	„	0,0876	0,0717	12,6	28,3
6	„	0,0898	0,0793	10,4	20,7
7	„	0,0900	0,0867	10,2	13,3
			Butyrate de manganèse.		
1	0,1002	0,0860	0,0712	14,2	28,8
2	„	0,0854	0,0695	14,8	30,5
3	„	0,0871	0,0766	13,1	23,4
4	„	0,0860	0,0695	14,2	30,5
5	„	0,0871	0,0733	13,1	26,7
6	„	0,0867	0,0741	13,5	25,9
7	„	0,0836	0,0638	16,6	36,2
			Oxalate de manganèse.		
1	0,1002	0,0939	0,0851	6,3	14,9
2	„	0,0856	0,0695	14,6	30,5
3	„	0,0862	0,0741	14,0	25,9
4	„	0,0856	0,0741	14,6	25,9
5	„	0,0830	0,0704	17,2	29,6
6	„	0,0840	0,0670	16,2	32,0
7	„	0,0816	0,0706	18,6	29,4
			Acide oxalique sans sel de manganèse.		
1	0,1002	0,0972	0,0928	3,0	7,2
2	„	0,0966	0,0933	3,6	6,7

Il suit des résultats précédents que l'addition d'un catalysateur augmente considérablement la vitesse d'oxydation de l'acide oxalique. En général (sauf quelques irrégularités) l'accélération est plus forte suivant que la concentration du catalysateur est plus considérable (voir aussi ci-dessous p. 357); c'est seulement chez le benzoate de manganèse qu'il y a une diminution sensible. Les différences entre les valeurs de l'accélération pour les divers sels de manganèse ne sont d'ailleurs pas très grandes.

Nous avons cherché ensuite l'influence exercée sur la vitesse d'oxydation de l'acide oxalique par l'oxalate de manganèse formé en quantité variable et à l'état dissous, après addition du catalysateur. A cet effet, des solutions d'oxalate de manganèse furent comparées à des solutions d'acide oxalique de même titre; une substance conservatrice n'avait pas été ajoutée.

Première expérience.

	Titre au bout de		Diminution % au bout de 27 jours.
	0 jours.	27 jours.	
Solution d'oxalate de *Mn*. .	0,0029	0,0022	24,1
Solution d'ac. oxal.........	0,0029	0,0000	100,0

Deuxième expérience.

	Titre au bout de		Diminution % au bout de 10 jours.
	0 jours.	10 jours.	
Solution d'oxal. de *Mn*. . . .	0,0037	0,0033	10,8
Solution d'ac. oxal.........	0,0039	0,0024	38,5

Il résulte de ces expériences que l'oxalate de manganèse s'oxyde bien moins rapidement que l'acide oxalique; il est probable que chez ce sel c'est seulement la petite quantité d'acide oxalique formée peu à peu

par hydrolyse qui s'oxyde. Cette oxydation lente de l'oxalate de manganèse concorde avec ce qu'ont observé DOWNES et BLUNT [1]), savoir que l'oxalate de potassium ne s'oxyde pas ou très lentement à l'air. Ils en concluent que l'oxydation de l'acide oxalique débute par celle de l'hydrogène.

B. Relations entre l'accélération et la quantité du catalysateur ajouté.

Les premières recherches faites dans ce sens furent appliquées au sulfate de manganèse. Les expériences ont été faites à la lumière diffuse et à température ordinaire, à la lumière solaire, et vers 50° à l'obscurité.

1. *Expériences à la lumière diffuse.*

La disposition de ces expériences était absolument la même que ci-dessus, dans les expériences avec divers catalysateurs.

a.

No.	mgr. $MnSO_4 . 5H_2O$	Titre au bout de 0 jours	Titre au bout de 12 jours	Diminution % au bout de 12 jours
1	1	0,0869	0,0638	26,6
2	5	0.0869	0,0836	3,8
3	10	0,0869	0,0839	3,5
4	25	0,0869	0,0831	4,4
5	50	0,0869	0,0824	5,2
6	100	0,0871	0,0813	6,7
7	250	0,0868	0,0632	27,2
8	500	0,0869	0,0712	18,1
9	1000	0,0871	0,0645	25,9
10	0	0,0871	0,0647	2,8
11	0	0,0871	0,0862	1,0
12	0	0,0873	0,0862	1,3

[1]) *Chem. News*, vol. 36, 1877, p. 279.

b.

No.	mgr. $MnSO_4 . 5H_2O$	Titre au bout de			Diminution % au bout de	
		0 j.	25 j.	53 j.	25 j.	53 j.
1	1	0,0997	0,0908	0,0640	8,9	35,8
2	5	0,1010	0,0862	0,0517	14,7	48,8
3	10	0,1015	0,0684	0,0335	32,6	67,0
4	25	0,1008	0,0840	0,0473	16,7	53,1
5	50	0,1010	0,0778	0,0364	33,0	64,0
6	100	0,1010	0,0788	0,0369	22,0	63,5
7	250	0,1013	0,0670	0,0404	33,9	60,1
8	500	0,1015	0,0667	0,0394	34,3	61,2

c.

No.	Titre au bout de				Diminution % au bout de		
	0 j.	38 j.	53 j.	73 j.	38 j.	53 j.	73 j.
1	0,0788	0,0765	0,0747	0,0739	2,9	5,2	6,2
2	0,0784	0,0740	0,0717	0,0660	5,6	8,5	15,8
3	0,0799	0,0750	0,0705	0,0616	6,1	11,7	22,9
4	0,0789	0,0735	0,0692	0,0591	6,8	12,3	25,1
5	0,0794	0,0700	0,0646	0,0542	11,9	18,6	31,7
6	0,0809	0,0700	0,0630	0,0497	13,5	22,1	38,6
7	0,0792	0,0630	0,0463	0,0271	20,5	41,5	65,8
8	0,0789	0,0578	0,0408	0,0148	26,7	48,9	81,2
9	0,0787	0,0415	0,0279	0,0200	47,3	64,5	97,5
10	0,0787	0,0780	0,0776	0,0758	1,1	1,6	3,7
11	0,0787	0,0770	0,0762	0,0724	2,2	3,2	8
12	0,0801	0,0780	0,0777	0,0758	2,6	3	5,4

d.

No.	Titre au bout de			Diminution % au bout de	
	0 jours	15 jours	61 jours	15 jours	61 jours
1	0,0972	0,0835	0,0662	14,1	31,9
2	0,0968	0,0755	0,0551	22,0	43,1
3	0,0960	0,0678	0,0461	29,4	52
4	0,0992	0,0935	0,0818	5,7	17,5
5	0,0975	0,0650	0,0401	33,3	57,8
6	0,0974	0,0610	0,0336	37,3	64,8
7	0,0985	0,0855	0,0648	13,2	34,2
8	0,0965	0,0530	0,0138	45,1	85,7
9	0,0982	0,0555	0,0126	43,5	87,2
10	0,0985	0,0965	0,0920	2,0	6,6
11	0,0975	0,0840	0,0687	13,8	29,5
12	0,0990	0,0955	0,0900	3,5	9,1

On a dans les séries d'expériences *c* et *d* fait usage des mêmes quantités de sulfate de manganèse que dans la série *a*.

Dans les séries *a*, *b* et *d* il y a, comme on s'en aperçoit, des irrégularités; dans la série *a* aux nos. 1 et 7, dans la série *b* aux nos. 4 et 6, dans la série *d* aux nos. 4, 7 et 11. La série *c* offre un trajet tout à fait régulier. Quand on représente graphiquement les résultats des quatre séries, de manière que les quantités de sulfate de manganèse soient portées comme abscisses, les diminutions de titre pour cent comme ordonnées, on obtient des courbes, auxquelles ne se laissent pas rapporter les valeurs aberrantes susnommées des séries *a*, *b* et *d*. Dansla série *c* au contraire toutes les valeurs se laissent parfaitement réunir en une courbe. Il semble que çà et là se soient fait sentir les influences perturbatrices mentionnées au début de ce travail, malgré que nous les ayons évitées autant que possible. Ce qui démontre que réellement des perturbations de cette nature se font sentir, ce sont les résultats de la série d'expériences suivante, dans laquelle, malgré l'identité des solutions, la vitesse d'oxydation ne fut pas la même.

	Dans 100 cm.^{3} [1])	Titre au bout de 0 jours	Titre au bout de 27 jours	Diminution % au bout de 27 jours.
A_1	0,2 gr. $MnSO_4 . 5 H_2O$	0,1026	0,0680	33,7
A_2	0,2 „ „	0,1026	0,0740	27,9
B_1	0,4 „ „	0,1015	0,0690	32,0
B_2	0,4 „ „	0,1015	0,0730	28,1
C_1	sans sulf. de manganèse	0,1010	0,0925	8,4
C_2	„ „	0,1010	0,0935	7,4

A_1 et A_2 étaient des portions de la même solution, de même que B_1 et B_2, C_1 et C_2.

Les relations entre la vitesse d'oxydation et la concentration de l'acide oxalique auront également une influence sur le résultat des diverses expériences. On remarque très nettement cette influence quand on compare entre elles les solutions normales et décinormales.

Première expérience.

	Titre au bout de 0 jours	Titre au bout de 28 jours	Diminution % au bout de 28 jours
Sans ac. sulfur.	0,1025	0,0585	42,9
„ „	1,0105	0,9603	5,0
Deuxième expérience.			
50 cm.^{3} H_2SO_4 au litre,	0,0999	0,0827	17,2
sous un autre éclairage.	1,0062	0,9511	5,5

On sait que des solutions relativement concentrées d'acide oxalique sont plus stables que des solutions diluées. Dans l'obscurité, des solutions normales restent inaltérées, même sans addition d'un corps con-

[1]) Il y avait dans ces 100 cm.^{3} encore 5 cm.^{3} d'acide sulfurique concentré.

servateur, parce que la concentration dépasse alors 3 % [1]). L'expérience précédente montre que même en présence d'un corps conservant une solution normale s'oxyde bien plus lentement à la lumière qu'une solution décinormale [2]).

Si l'on fait abstraction des irrégularités nommées, on peut déduire des résultats communiqués ci-dessus la conclusion générale, que la vitesse d'oxydation à la lumière diffuse augmente avec la quantité du catalysateur [3]) (voir aussi ci-dessus, p. 356).

2. *Expérience à la lumière solaire directe.*

Ces expériences ont été faites en premier lieu avec l'acétate de manganèse comme catalysateur; sans addition, ni ici ni dans les expériences qui vont suivre, d'un corps de conservation.

No.	mgr. acét. *Mn*	Titre au bout de				Diminution % au bout de		
		0 j.	1 j.	3 j.	6 j.	1 j.	3 j.	6 j.
1	1	0,1043	0,0946	0,0853	0,0635	9,3	18,2	39,1
2	5	0,1046	0,0940	0,0833	0,0578	10,1	20,4	44,7
3	10	0,1046	0,0930	0,0828	0,0532	11,1	20,8	49,1
4	25	0,1046	0,0944	0,0838	0,0517	9,8	19,9	50,6
5	50	0,1047	0,0930	0,0828	0,0492	11,2	20,9	53,0
6	100	0,1047	0,0940	0,0840	0,0532	10,2	19,8	49,2
7	250	0,1046	0,0949	0,0840	— [4])	9,3	19,7	—
8	0	0,1048	0,1048	0,0939	0,0817	0	10,4	22,0
9	0	0,1048	0,1009	0,0967	0,0881	3,7	7,7	15,9
10	0	0,1048	0,1024	0,0990	0,0916	2,3	5,5	12,6

[1]) WEHMER, *Bot. Zeit.*, Bd. 49, 1891. Des solutions d'acide oxalique de pareille concentration sont un poison pour les champignons.

[2]) Voir pour l'influence de la concentration de l'oxygène sur la vitesse d'oxydation chez le phosphore, etc. JOUBERT, Thèses, Paris, 1874; EWAN, *Zeitsch. f. physik. Chem.* Bd. 16, 1895, p. 321; chez l'hydrogène phosphoré HOUTON DE LABILLARDIÈRE, *Ann. chim. phys.*, 2e série T. 6, 1817, p. 304; VAN 'T HOFF, Etudes, p. 62; H. J. v. D. STADT, *Zeitschr. f. physik. Chem.*, Bd. 12, p. 322.

[3]) Ces résultats sont d'accord avec ceux de M. PRICE (loc. cit.), d'après lesquels l'action du persulfate de potassium sur l'iodure de potassium est accélérée par les ions ferreux, cette accélération étant proportionnelle à leur concentration. Voir aussi KRUTWIG, cité ci-dessus, p. 346, note 6, et BERTRAND, ci-dessus, p. 347.

[4]) Ici et aux endroits indiqués ci-dessous par un trait il y avait eu formation d'un précipité; les dosages ne furent donc pas continués.

Nous instituâmes ensuite une série d'expériences à la lumière solaire directe avec divers sels de manganèse, dont les solutions, quant à leur teneur en manganèse, étaient identiques à celles qui sont décrites aux pps. 354 et 355, et ont été étudiées à la lumière diffuse [1]).

Les résultats sont rassemblés dans les tableaux qui suivent:

No.	Titre au bout de			Diminution % au bout de	
	0 jours	2 jours	7 jours	2 jours	7 jours
	Sulfate de manganèse.				
1	0,1005	0,0945	0,0707	6,5	29,7
2	0,1020	0,0950	0,0752	7	26,3
3	0,1015	0,0950	0,0752	6,5	25,9
4	0,1010	0,0925	0,0682	8,4	32,5
5	0,1010	0,0915	0,0697	9,4	31
6	0,1015	0,0920	0,0626	9,4	38,3
7	0,1010	0,0910	0,0707	9,9	30
8	0,1010	0,0915	0,0692	9,4	31,5
	Acétate de manganèse.				
1	0,1005	0,0915	0,0707	9	29,7
2	0,1015	0,0915	0,0697	10	31,3
3	0,1015	0,0940	0,0687	7,5	32,3
4	0,1015	0,0910	0,0692	10,4	32,8
5	0,1010	0,0950	0,0737	5,9	27
6	0,1010	0,0945	0,0747	6,4	26
7	0,1010	0,0910	0,0657	9,9	35
8	0,1015	0,0885	—	12,8	—
	Benzoate de manganèse.				
1	0,1015	0,0950	0,0793	6,4	21,9
2	0,1025	0,0970	0,0752	5,4	26,6
3	0,1015	0,0990	0,0853	2,5	16
4	0,1010	0,1005	—	0,5	—
5	0,1015	0,1005	—	1	—
6	0,1005	0,0980	—	2,5	—

[1]) Le no. 8 renfermait pour 110 cm.³ 80,38 mgr. de manganèse.

No.	Titre au bout de			Diminution % au bout de	
	0 jours	2 jours	7 jours	2 jours	7 jours
		Butyrate de manganèse.			
1	0,1008	0,0935	0,0742	7,2	26,4
2	0,1010	0,0935	0,0682	7,4	32,5
3	0,1010	0,0935	0,0727	7,4	28
4	0,1015	0,0950	0,0758	6,4	25,3
5	0,1010	0,0955	0,0763	5,4	24,5
6	0,1015	0,0960	0,0793	5,4	21,9
7	0,1010	0,0975	0,0783	3,5	22,5
8	0,1015	0,0940	—	7,4	—
		Oxalate de manganèse.			
1	0,1015	0,0965	0,0813	4,9	19,9
2	0,1010	0,0950	0,0773	5,9	23,5
3	0,0998	0,0920	0,0662	7,8	33,7
4	0,0990	0,0910	0,0687	8,1	30,6
5	0,0998	0,0920	0,0773	7,8	22,5
6	0,1070	0,0960	0,0737	10,3	30,2
7	0,1130	0,1020	0,0798	9,7	29,4
		Acide oxalique sans sel de *Mn*.			
1	0,1000	0,0980	0,0880	2	12
2	0,1005	0,0995	0,0900	1	10,4
3	0,1005	0,0980	0,0835	2,5	16,9
4	0,1000	0,0970	0,0780	3	22
5	0,1005	0,0980	0,0880	2,5	12,4

Les résultats de ces expériences, surtout quand on les compare à celles établies à la lumière diffuse, montrent que la lumière solaire directe a une grande influence sur la vitesse d'oxydation de l'acide oxalique, tandis que ce phénomène semble presque indépendant de la quantité du catalysateur ajouté. Néanmoins on se convaincra que la vitesse d'oxydation est bien moins grande chez les solutions sans catalysateur. Chez les butyrate et benzoate de manganèse la vitesse semble diminuer au lieu d'augmenter avec la quantité du catalysateur ajouté. La même chose fut trouvée pour le benzoate dans les expériences à la lumière

diffuse (voir p. 356). Au même endroit sont rapportées des expériences, faites à la lumière diffuse avec des solutions d'oxalate de manganèse et d'acide oxalique de même titre. Des expériences analogues furent faites à la lumière solaire; de plus, nous avons examiné des mélanges de solutions d'acide oxalique et d'oxalate de manganèse.

Première expérience.

	Titre au bout de			Diminution % au bout de	
	0 j.	2 j.	5 j.	2 j.	5 j.
Solut. d'oxal. de *Mn*	0,0044	0,0043	0,0044	2,3	6,8
„ d'ac. oxal.	0,0044	0,0037	0	15,9	100,0

Deuxième expérience.

No.		Titre au bout de					Dimin. % au bout de			
		0 j.	1,5 j.	2,5 j.	4,5 j.	6,5 j.	1,5 j.	2,5 j.	4,5 j.	6,5 j.
1	Oxal. *Mn*	0,0047	0,0047	0,0046	0,0045	0,0044	0	2,1	4,2	6,4
2	Ac. oxal.	0,0048	0,0040	0,0030	0,0004	0,0003	16,7	37,5	91,7	93,8
3	Mélange	0,0095	0,0056	0,0047	0,0037	0,0031	41,1	50,5	61,1	67,4
4	Mélange	0,0048	0,0032	0,0027	0,0019	0,0016	33,3	43,8	60,4	66,7

La solution n°. 3 contenait les mêmes quantités d'oxalate de manganèse et d'acide oxalique que les solutions 1 et 2; la solution n°. 4 contenait la moitié des quantités nommées.

Troisième expérience.

No.		Titre au bout de					Dimin. % au bout de			
		0 j.	1,5 j.	3 j.	5 j.	6,5 j.	1,5 j.	3 j.	5 j.	6,5 j.
1	Oxal. *Mn* [1])	0,0048	0,0048	0,0048	0,0048	0,0048	0	0	0	0
2	Ac. oxal.	0,0046	0,0042	0,0028	0,0003	0,0003	8,7	39,1	93,5	93,5
3	Mélange	0,0096	0,0051	0,0043	0,0034	0,0021	46,9	55,2	64,6	67,7
4	Mélange [2])	0,0060	0,0031	0,0020	0,0014	0,0013	48,3	66,7	76,7	78,3

De ces expériences comme de celles rapportées à la p. 356 il résulte que les solutions d'oxalate de manganèse ne sont qu'extrêmement peu modifiées par la lumière. Au bout de quelques jours la vitesse d'oxydation des mélanges reste au-dessous de celle de l'acide oxalique pur; cela tient probablement à ce que l'acide libre présent au début des expériences est complètement oxydé.

3. *Expériences à l'obscurité à* 50°.

Dans ces expériences la température ne fut pas poussée au-delà de 50—55°, attendu que M. Lamouroux [3]) a trouvé que les solutions saturées d'acide oxalique, chauffées à 66° ou au-delà, se décomposent avec dégagement d'anhydride carbonique. L'auteur ne parle pas d'une influence de la lumière ou d'une action oxydante.

Les résultats de deux séries d'expériences dans ce sens sont réunis dans les tableaux suivants.

---

[1]) Les quantités ici données pour le titre des solutions d'oxalate de manganèse semblent rester complètement invariables; en réalité il y eut une légère diminution dans la cinquième décimale.

[2]) La quantité d'acide oxalique ajouté était ici les $^3/_4$ de celle contenue dans l'oxalate.

[3]) *Compt. rend.*, 17 avril 1899.

Température 50°.

No.	$MnSO_4 . 5 H_2O$ dans 60 cm.³ de solut. d'ac. oxal.[1]	Titre au bout de 0 jours	Titre au bout de 12 jours	Changement de titre % au bout de 12 jours
1	0,001 gr.	0,0773	0,0768	— 0,65
2	0,005	0,0768	0,0768	0
3	0,010	0,0768	0,0773	+ 0,65
4	0,050	0,0768	0,0753	— 1,95
5	0,100	0,0773	0,0699	— 9,6
6	0,500	0,0768	0,0561	— 27,0
7	1,000	0,0768	0,0458	— 40,4
8	0	0,0768	0,0768	0
9	0	0,0763	0,0769	+ 0,7

Température 55°.

No.	$MnSO_4$ dans 1 litre[2])	Titre au bout de 0 j.	8 j.	20 j.	Diminution % au bout de 8 jours	20 jours
1	15 gr.	0,0895	0,0445	0,0065	50,3	92,7
2	5	0,0880	0,0545	0,0260	38,1	70,4
3	5	0,0880	0,0530	0,0245	39,8	72,1

Faisant abstraction des cas, dans lesquels il se peut qu'une évaporation légère soit venu troubler le résultat, on voit par les données qui précèdent que l'action du catalysateur augmente avec sa concentration, ainsi que nous l'avons trouvé dans les expériences (pp. 354 ssv.) en lumière diffuse. Pour les faibles concentrations du catalysateur, l'influence de ce dernier ne paraît pas sortir des limites d'erreur. Contrairement à l'affirmation de M. Duclaux [3]), d'après laquelle la température

[1]) Ces solutions renferment toutes la même quantité d'acide sulfurique.

[2]) Aussi de l'acide sulfurique.

[3]) *Compt. rend.*, T. 103, 1886, p. 1011.

n'a pas d'influence sur la vitesse d'oxydation des solutions d'acide oxalique, les expériences précédentes montrent qu'il en est bien ainsi.

Expérience à température ordinaire à l'obscurité [1]).

No.	Au litre Ac. oxal.	Ac. sulf.	$MnSO_4 . 5H_2O$	Diminution %	
1	10 gr.	50 cm.^{3}	1 gr.	au bout de 94 j.	4,3
2	„	„	5 gr.	„ 140 j.	9,8

Expériences à 50° et 55°.

Temp.	Au litre Ac. oxal.	Ac. sulf.	$MnSO_4 . 5H_2O$	Diminution %	
50°	4,8 gr.	50 cm.^{3}	8,3 gr.	au bout de 12 j.	27
55	5,54 gr.	„	5	„ 20 j.	72,1

Bien que ces expériences ne soient pas absolument comparables entre elles, à cause de l'inégalité de la concentration des solutions, elles montrent cependant à l'évidence (surtout quand on tient compte de la durée des expériences), que la température a une grande influence sur l'oxydation de l'acide oxalique [2]), ce qui concorde avec ce qu'on sait d'autres réactions [3]).

Il nous reste encore à résumer brièvement les résultats obtenus. Voici surtout ce qui se dégage des expériences précédentes:

---

[1]) Jorissen, *Arch. Néerl.* Série II, T. II, p. 444.

[2]) Chez les solutions exposées à la lumière la vitesse d'oxydation est quintuplée par une élévation de température de 12° (J. et G. Villot, *Compt. rend.*, T. 125, 1897, p. 857.)

[3]) D'après MM. van 't Hoff et Cohen, *Studien zur chemischen Dynamik*, p. 129, le coëfficient de vitesse est 2 à 3 pour chaque 10°.

1°. L'oxydation des solutions d'acide oxalique, *à la lumière diffuse*, est accélérée, outre par les substances nommées aux pp. 342 et 343, par les suivantes: sulfates ferreux, de chrome, céreux, cérique, de thorium et d'erbium, fluorure de sodium, acétate, butyrate, benzoate et oxalate de manganèse. Les sulfates de potassium, de magnésium et d'yttrium n'ont aucune influence sensible.

A la lumière solaire une action accélératrice fut observée chez les oxalate, sulfate, acétate, butyrate et benzoate de manganèse; toutefois l'action est faible chez ce dernier sel.

2°. L'action accélératrice augmente avec la quantité de catalysateur ajouté. Ce résultat se laisse déduire nettement des expériences en lumière diffuse et à l'obscurité.

3°. L'accélération dépend de la composition du catalysateur (voir entre autres p. 351 ssv.).

Il serait prématuré de vouloir déjà déduire des résultats précédents des conclusions relatives au mécanisme de l'action catalytique des substances que nous avons essayées sur l'oxydation de l'acide oxalique; nous pouvons cependant faire quelques remarques. Il résulte en premier lieu des données expérimentales obtenues, que la catalyse au moyen des sels de manganèse ne peut s'expliquer par ce que l'oxalate de manganèse partiellement formé par double décomposition entre le sel ajouté et l'acide oxalique en solution, aurait une vitesse d'oxydation plus forte. Au contraire, l'oxalate de manganèse s'oxyde bien moins rapidement que l'acide oxalique lui-même. On ne saurait davantage admettre une explication de l'action des corps catalytiques, qui serait basée sur une oxydation et une réduction successives; à coup sûr n'en est-il pas ainsi pour l'accélération par l'acide sulfurique, l'acide borique, le fluorure de sodium, le palladium, l'argent et le platine. Cette explication rencontre encore des difficultés dans la catalyse par les sels métalliques (sauf les sels de fer), attendu que l'on est forcé de supposer des sels suboxydés inconnus jusqu'ici, qui devraient prendre naissance par la réduction par l'acide oxalique, et s'oxyderaient ensuite à l'air.

Avant d'avoir recueilli des données nouvelles, nous ne discuterons pas les considérations théoriques émises par divers auteurs relativement à l'action catalytique, notamment par DAVY, DÖBEREINER, DE LA RIVE [1]),

[1]) *Pogg. Ann.*, Bd. 46, p. 489.

Hüfner [1]), Schönbein [2]), Traube [3]), Kessler [4]), Vernon Harcourt [5]), E. von Meyer [6]), Livache [7]), Lothar Meyer [8]), Ostwald [9]), Ochs [10]), Bertrand [11]), Peters [12]), Wagner [13]), Bodländer [14]), etc.

Nous continuons ces expériences. De nouvelles recherches, que nous espérons publier sous peu, s'appliqueront entre autres: 1° à l'accélération de l'oxydation de solutions d'acide oxalique par l'oxygène de l'air en présence de certains sels à l'obscurité, de telle manière qu'il soit possible de déterminer le nombre des molécules qui prennent part à la réaction; 2° à l'accélération de la réaction entre l'acide oxalique et l'acide chromique en solution aqueuse au moyen de certains sels; ceci sera considéré au même point de vue que ci-dessus. Nous nous proposons en outre de contrôler sur plus grande échelle une partie des résultats communiqués dans le présent travail.

Rotterdam.
Amsterdam.

---

[1]) *Journ. f. prakt. Chem.*, sér. 2, Bd. 10, p. 396, 408.

[2]) *Journ. f. prakt. Chem.*, Bd. 75, 1858, p. 99.

[3]) Theorie der Fermentwirkungen 1858, p. 98; *Ber. d. d. chem. Ges.*, Bd. 16, 1883, pp. 123, 399 et autres travaux.

[4]) *Pogg. Ann.*, Bd. 119, 1863, p. 227.

[5]) *Report Brit. Assoc.* 1862, *Transact.* p. 43; 1864, *Notes and Abstracts*, p. 28.

[6]) *Journ. f. prakt. Chem.*, Bd. 122, 1876, p. 124.

[7]) *Compt. rend.*, 3 déc. 1883; T. 124, 1897, p. 1520.

[8]) *Ber. d. d. chem. Ges.*, Bd. 20, 1887, p. 3058.

[9]) *Zeitschr. f. physik. Chem.*, Bd. 2, p. 347; Bd. 24, pp. 545, 548; Lehrb. d. allgem. Chem. Bd. II, 1, 1892, p. 515; 2, 1897, pp. 248, 262.

[10]) *Inaug. Dissert.*, Göttingen, 1895.

[11]) *Compt. rend.*, T. 124, p. 1897, p. 1355.

[12]) *Zeitschr. f. physik. Chem.*, Bd. 26, 1898, p. 235.

[13]) Maassanalytische Studien, 1898.

[14]) Ueber langsame Verbrennung, 1899.

SUR LA PÉRIODICITÉ DES ANOMALIES DANS LES PLANTES MONSTRUEUSES

PAR

HUGO DE VRIES.

Le phénomène que, depuis Harting et Sachs, on désigne sous le nom de „grande période des axes” est d'observation générale. Sur un axe donné la longueur des entre-noeuds augmente de la base jusqu'à une hauteur déterminée, pour diminuer ensuite vers le sommet. De même pour les dimensions des feuilles, pour la vigueur des rameaux axillaires. De même, dans le trèfle p. ex., pour la forme des folioles, qui, plus arrondies vers la base des axes, deviennent plus oblongues dans les parties moyennes, pour redevenir enfin très étroites.

La même loi de la grande période se retrouve dans le domaine de la variabilité. Sur une tige anormale l'intensité de l'anomalie augmente de la base jusqu'à la hauteur des entre-noeuds les plus vigoureux, pour diminuer ensuite vers le sommet. Si les anomalies sont rares ou faiblement développées, elles ne se montreront que vers le milieu de la tige; plus elles seront fréquentes, plus la loi de périodicité sera évidente. Seulement il est rare qu'un cas absolument pur se présente; ordinairement la netteté de la règle générale est plus ou moins troublée par des circonstances d'un autre ordre. Je me propose de décrire ici quelques cas où la périodicité est particulièrement saillante. L'un de ces cas, qui se rapporte au trèfle, sera communiqué avec quelques développements, et me fournira l'occasion de décrire certaines expériences connexes; les autres cas seront traités plus brièvement.

1. *Trifolium pratense quinquefolium.*

La variation connue sous le nom de „trèfle à quatre feuilles” est unilatérale, et donne donc, quand on la représente graphiquement, une demi-courbe galtonienne. J'en ai tiré par sélection une variété à courbe symétrique, dont le sommet est occupé par les feuilles à cinq folioles.



Fig. 1.

Trifolium pratense quinquefolium.

Sur l'axe des abscisses, les nombres 3—7 représentent le nombre de folioles par feuille; la longueur des ordonnées est proportionnelle au nombre des feuilles offrant le nombre correspondant de folioles.

1891. Demi-courbe galtonienne, en trait plein.

1892. Courbe symétrique de la variété.—.—.—.—

1894. Demi-courbe galtonienne renversée.—|—|—|—

Dans la fig. 1 la première de ces courbes est celle de l'année 1891, la seconde celle correspondant à 1892.

Il y a moyen, par une sélection rigoureuse, d'aller plus loin, au moins dans quelques individus. Il n'apparaît pas de feuilles à plus de sept folioles, mais le nombre des feuilles à sept limbes augmente en proportion telle, que le sommet de la courbe correspond à cette forme foliaire (voir la figure, 1894). La courbe primitive a donc été renversée.

Les feuilles à cinq et sept folioles (figs. 4 et 5 Pl. VII) sont symétriques, celles à quatre et six folioles asymétriques. Une feuille peut posséder plus de sept limbes quand elle est fendue le long de sa nervure médiane (fig. 2, Pl. VII). Ce n'est pas toutefois de cette manière que prennent naissance les feuilles à quatre et sept folioles de la race que je cultive; elles sont dues à une séparation des *nervures latérales des folioles.*

J'ai montré antérieurement que dans bien des cas les variations sont simplement unilatérales, et que l'on obtient donc, dans les constructions graphiques galtoniennes, des demi-courbes. J'ai cherché l'explication de ce fait dans l'existence d'une variation spontanée, dite aussi mutation, et j'ai réussi, dans un cas déterminé, à isoler cette dernière par sélection.

Il se montra que la courbe devenait bilatérale, presque ou complètement symétrique, tandis que le sommet n'en coïncidait plus avec le sommet de la courbe primitive, mais constituait un centre de variation nouveau, que l'on pouvait considérer comme la propriété moyenne de la variété nouvelle.

J'ai employé à cette époque dans mes expériences le *Ranunculus bulbosus*, dont les corolles ont cinq pétales, et n'en possédaient dans mes cultures jamais moins, mais très souvent davantage [1]). Je suis parvenu à en tirer par sélection une variété, dans laquelle le nombre moyen des pétales est de neuf, et où il n'y a plus d'individus produisant exclusivement des fleurs pentamères.

Un autre cas nous en est offert par le nombre des demi-fleurons dans les capitules des Composées. Les sommets des courbes, ainsi que l'a montré M. LUDWIG, correspondent aux nombres de la série de BRAUN, c'est-à-dire 5, 8, 13, 21, 34 etc. Les sommets principaux des courbes sont parfois accompagnés de sommets moins saillants, secondaires, qui toutefois coïncident aussi avec des nombres de la même série. Je rencontrai chez le *Chrysanthemum segetum*, dans un certain semis, une courbe à deux sommets à peu près également développés, correspondant à 13 et 21 demi-fleurons. Ce fait conduisait à soupçonner deux races. Je tâchai de les séparer par sélection, et j'y réussis en effet complètement au bout de quelques années. Les deux races ou, pour mieux dire, les deux variétés, possèdent des courbes symétriques, dont la moyenne correspond pour la première à 13, pour la seconde à 21 demi-fleurons par capitule. Une fois isolées les deux variétés semblent ne plus se transformer l'une dans l'autre, ou tout au moins très difficilement. La culture à courbe bicuspide de 1892 me fournit en 1893 et 1894 la forme à 13 demi-fleurons, correspondant par conséquent à la forme sauvage [2]). C'est plus tard seulement qu'à cause du grand danger de fécondation croisée dont il faut tenir compte chez cette espèce, j'ai pu commencer à séparer par sélection la deuxième forme; cette expérience fut couronnée du même succès, et terminée en 1896 et 1897 [3]). Dans le courant de cette dernière année, la culture me fournit un individu dont le capitule terminal possédait 34 demi-fleurons, et correspondait donc à un nouveau

---

[1]) *Arch. Néerl.*, Sér. I, T. 28, 1895, p. 442.

[2]) *Arch. Néerl.*, Sér. I, T. 29, 1896, p. 278.

[3]) *Botan. Jaarb. Dodonaea*, Gent, 9e jaarg. 1897, p. 65.

terme de la série de BRAUN. J'ai recueilli les graines de cette plante; peut-être serait-il possible d'en tirer une forme dont les demi-fleurons sont, par capitule, en moyenne au nombre de 34.

A ces deux types de sélection de courbes: transformation d'une demi-courbe en une courbe symétrique et scission d'une courbe à deux sommets en deux courbes distinctes, s'en rattachent d'autres, que j'ai étudiés plus ou moins en détail. Il en est resté encore toutefois à décrire, et je profiterai donc de cette occasion pour signaler ici un troisième type. Il s'agit, comme je l'ai déjà dit, de la variation généralement connue sous le nom de *trèfle à quatre feuilles*; et mes expériences ont été faites sur le trèfle rouge, *Trifolium pratense*.

Personne n'ignore que les feuilles de trèfle à quatre folioles sont rares. On peut examiner un champ entier, et n'en trouver qu'une ou deux. D'autres fois on est plus heureux, et l'on rencontre quelques plantes près les unes des autres, qui portent ensemble un assez grand nombre de feuilles quadrifoliolées. Souvent aussi on trouve alors une feuille à cinq folioles. Si l'on récolte un plus grand nombre de feuilles quadri- et quintifoliolées, on trouvera aussi quelques feuilles à six, et finalement même à sept folioles [1]). Ainsi prend naissance, quand on procède au dénombrement des exemplaires, une demi-courbe galtonienne, dont le sommet est situé sur les feuilles à trois folioles ordinaires, et qui descend en pente rapide le long des feuilles 4, 5 et 6-foliolées pour se terminer sur celles à 7 folioles.

La variation ne dépasse jamais le nombre de sept folioles par feuille. On trouve il est vrai de temps en temps des feuilles qui semblent posséder huit limbes et davantage (Pl. VII, fig. 2), et ces cas sont mentionnés par les auteurs. Mais, comme je l'ai déjà dit, ils appartiennent à une autre variation, c'est-à-dire le cas si ordinaire de la fission ou dédoublement médian (terminal), dans lequel la feuille composée se fend en deux moitiés symétriques le long de la nervure médiane de la foliole terminale; cette fission s'étend souvent plus ou moins loin dans le pétiole [2]).

[1]) M. PENZIG, dans sa Pflanzen-Teratologie (Bd. 1, p. 380) donne un aperçu si clair et si complet de la bibliographie sur cette matière que je crois n'avoir qu'à y renvoyer le lecteur.

[2]) Voir plus bas pour la génèse des feuilles ordinaires à 4—7 limbes par isolement de portions latérales (dédoublement dit latéral).

Quelque rare que soit le trèfle quadrifoliolé dans la nature, il ne s'en laisse pas moins multiplier avec la plus grande facilité, par sélection et semis. Il ne faut nullement de culture très étendue pour s'en procurer des milliers.

Je me suis proposé de faire par sélection, des feuilles à 4—7 limbes, une variété particulière, et j'y suis parvenu complètement au bout de quelques années. Cette variété toutefois offre quelques propriétés, que je crois partiellement inattendues [1]). J'en signalerai spécialement les suivantes:

1°. La nouvelle variété présente une courbe dont le sommet correspond aux feuilles quinaires. C'est pourquoi je lui ai donné le nom de *Trifolium pratense quinquefolium* [2]). Cette courbe est symétrique et se termine de part et d'autre aux nombres 3 et 7.

2°. Cette variété a une préférence marquée pour les feuilles symétriques. On peut bien il est vrai rencontrer des demi-courbes galtoniennes, indiquant qu'il y a plus de feuilles à quatre qu'à cinq folioles. Mais les plantes dans lesquelles le nombre des feuilles à cinq limbes dépasse celles à quatre folioles sont très communes, bien qu'elles soient toujours bien moins nombreuses que celles à trois folioles. De même, des feuilles à sept limbes se développent tout aussi souvent ou en plus grand nombre que les feuilles à six limbes, même quand le sommet de la courbe correspond à 3 ou à 5 [3]).

3°. *La sélection continue ne permet pas de dépasser le nombre* 7. Il y a moyen de multiplier dans certains individus le nombre des feuilles 7-foliolées au point qu'elles vont occuper le sommet de la courbe. Cette nouvelle courbe descend alors verticalement dans sa portion droite, tout comme le faisait à gauche la demi-courbe primitive, dont le sommet correspondait à trois folioles. Quand on a atteint ce dernier point, *la courbe primitive est renversée.* Le sommet en est maintenant situé où se trouvait d'abord le point le plus bas; son extrémité inférieure correspond à l'ordonnée du sommet de l'ancienne courbe. Pourquoi le nombre de sept folioles n'est-il pas dépassé? C'est

---

[1]) *Botan. Jaarb. Dodonaea*, Dl. 9, 1897, p. 77.

[2]) *Ibid.*

[3]) Ceci se reconnaît aux dépressions que montrent les courbes dans la figure de la p. 372, aux ordonnées 4 et 6.

une question à laquelle je n'ai pu encore trouver de réponse [1]).

Je passe à la description de mon expérience. Malheureusement une description pareille n'est pas aisée à rendre claire.

Il y a bien des faits qui dans le jardin d'expériences se reconnaissent au premier coup d'œil d'une manière bien évidente, qui cependant ne se laissent enregistrer que vaguement ou au moyen d'une longue série de chiffres Une difficulté de plus, c'est le grand nombre d'années, le choix des porte-graines et l'examen critique des descendants; c'est surtout le grand nombre d'exemplaires dont il faut déterminer, chaque année, soit une valeur numérique de l'hérédité, soit une courbe foliaire, pour n'en conserver finalement que quelques-uns comme porte-graines. C'est finalement la nécessité où l'on se trouve, pour résoudre certains problèmes connexes, telles que les diverses méthodes de culture et leur influence sur la variabilité, de conserver pendant quelques années des rameaux déterminés de l'arbre généalogique.

J'ai commencé mon expérience en 1886, et elle n'est pas encore complètement terminée. L'étendue de cette expérience a subi bien des variations. Ne portant au début que sur une couple d'individus, elle s'était étendue en 1891, pour l'expérience principale, à plus de 300 exemplaires; dans le cours des années suivantes ceux-ci sont redevenus bien moins nombreux.

Le trèfle rouge, fécondé par son propre pollen, ne donne pas de graines, ou n'en donne pas du moins dans mes cultures. Une plante complètement isolée, quelque abondamment qu'elle fleurisse et qu'elle soit visitée par les insectes, reste stérile. Mais si dans le même jardin, même à grande distance, il y a un parterre de trèfle de la même espèce, mais d'une autre variété, la plante donne abondamment des graines. Ces graines toutefois ne donnent que des hybrides [2]). Il faut donc, après avoir fait choix des porte-graines avant l'expérience, laisser fleurir ces individus ensemble. Si alors un dernier dénombrement des feuilles montre que l'un d'eux est meilleur que l'autre, on choisira ce dernier pour en semer les graines l'année suivante. Cet exemplaire est donc la mère de la génération nouvelle, mais les pères sont mêlés au nombre des autres porte-graines.

---

[1]) Je rappellerai ici la feuille à sept folioles de l'*Aegopodium Podagraria*, et autres cas analogues.

[2]) Je compte décrire ces expériences plus tard.

Les plantules du trèfle rouge développent à la germination, au-dessus des cotylédons, tout d'abord une feuille à un seul limbe. Puis viennent les feuilles trifoliolées. Le feuille monofoliolée ou primordiale est tout aussi bien sujette à variation que les suivantes; elle devient 2—3 foliolée, parfois même 4-foliolée et davantage. Aussi longtemps que dans mes expériences les feuilles à 4 et 5 limbes restèrent rares, la première feuille demeura simple. J'ai dans cette période semé mes plantes dans mon jardin d'expériences; la sélection ne put avoir lieu que lors du premier élagage ou plus tard. En 1892 et 1893 je me suis mis à semer sous verre, dans une serre; la variation apparut dès lors dans la feuille primordiale. J'ai toujours procédé de même depuis, et j'ai donc fondé la sélection sur le nombre des limbes dans cette feuille. Je pus ainsi comparer annuellement plusieurs centaines de plantules, et le choix devint par là bien plus rigoureux.

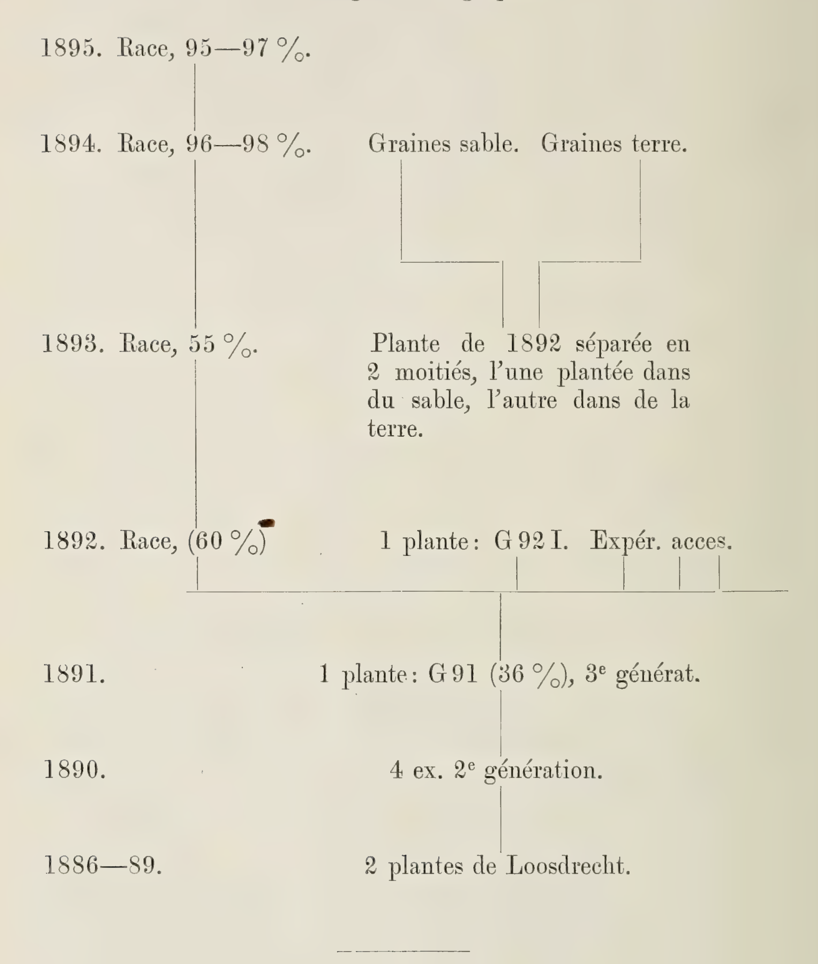
Arbre généalogique de la race quinaire.

Pour bien faire comprendre mes expériences, mais surtout pour donner une description courte, et cependant claire, des diverses cultures des années successives, je commencerai par un aperçu général sous forme d'arbre généalogique, de manière à en faire saisir les rapports. Voici comment il faut interpréter ce tableau.

Je trouvai en 1886 à Loosdrecht quelques plantes de *Trifolium pratense* avec quelques feuilles quadrifoliolées et une feuille à cinq limbes. J'en transplantai deux exemplaires dans mon jardin. Ces plantes portèrent de nouveau, dans le cours des trois années suivantes, quelques feuilles à quatre et cinq folioles. En juillet et septembre 1889 je comptai 46 feuilles 3- et 19 feuilles 5-foliolées et un bien plus grand nombre de feuilles normales. Ces plantes n'ont, dans le cours de tant d'années, jamais produit de feuilles 6- et 7-foliolées.

En 1889 je recueillis les graines, que je semai en 1890. J'en obtins plus de 100 plantes bien robustes, dont environ la moitié porta des feuilles quadrifoliolées, le reste rien que des feuilles ordinaires. Ces

Arbre généalogique.



N. B. Les nombres % de 1892—96 sont des valeurs d'hérédité; ils donnent le nombre de plantules dont la feuille primordiale est 2—3 foliolée; j'ai fait en 1892 le dénombrement d'une manière un peu différente, c'est-à-dire d'après les trois premières feuilles, voir ci-dessous, p. 382. La proportion 36 % en 1891 indique le nombre relatif de feuilles 4—5 foliolées dans la plante adulte.

derniers individus furent arrachés, en partie vers la fin de juin, un peu avant la floraison, en partie pendant cette dernière. Le 1er septembre les quatre meilleures plantes furent choisies, et tout le reste arraché. Ces quatre plantes portaient ensemble 69 feuilles à quatre et 44 à cinq folioles. Parmi les plantes arrachées, je comptai les feuilles sur les 12 meilleurs individus, et trouvai 48 feuilles à quatre et 11 à cinq folioles. Cela revient donc en moyenne à 4 + 1 par plante. Il n'y avait pas encore cette année-là de feuilles à six et sept limbes. Seuls les quatre porte-graines sont mentionnés dans l'arbre généalogique ci-dessus ; les graines en furent mélangées.

Ces graines me fournirent en 1891 la troisième génération, qui atteignit jusque plus de 300 exemplaires.

Je comptai sur ces 300 plantes, dans les premiers jours d'août, vers le début de la floraison :

Feuilles	3-foliolées	7189
„	4-5 „	1177
	Total	8366

Il y avait donc 14 % de feuilles à quatre et cinq folioles et pas encore de feuilles à six ou sept folioles. Plus tard, dans le courant du mois d'août, je trouvai une feuille à six limbes, et sur les porte-graines en septembre six de ces feuilles. Finalement j'en trouvai aussi une à sept folioles. Je comptai aussi les plantes sur les deux tiers du rabat, de plus de dix mètres carrés de surface :

86	exempl.	avec plus de cinq	feuilles	4—5	foliol.
71	„	„ 1—5	„	4—5	„
38	„	sans	„		
195.					

De sorte que déjà 80 % environ des descendants avaient hérité de l'anomalie, contre 50 % dans la génération précédente.

Les 20 % d'individus atavistes se composaient en partie d'exemplaires débiles, qui possédaient trop peu de feuilles, et n'étaient donc peut-être pas atavistes ; en partie aussi de plantes très-robustes, fortement ramifiées et abondamment pourvues de feuilles, qui étaient donc sans

moindre doute des exemples d'atavisme, ou doivent être expliquées par la fécondation partielle de pères atavistes, non complètement exclue en 1890.

Je comptai séparément les feuilles 4- et 5-foliolées sur une cinquantaine d'individus, et trouvai :

feuilles 4-foliolées	215
„ 5- „	200
total.........	405.

Il y en avait donc à peu près un nombre égal des deux formes: chaque plante en possédait en moyenne huit des deux ensemble.

On reconnaît ici la préférence des feuilles pour la structure symétrique; sans cela il y aurait eu probablement plus de feuilles à quatre et moins de feuilles à cinq limbes.

Le 5 août, environ 20 exemplaires qui ne fleurissaient pas encore furent conservés, et tout le reste arraché. Ces 20 individus étaient les plus riches en feuilles à 4-5 folioles. Les neuf meilleures d'entre ces plantes furent choisies, au mois de septembre, et servirent seules aux semis; ces graines ont donc pu être en partie fécondées par les autres individus. Sur ces neuf plantes, le nombre des feuilles 4- et 5-foliolées variait entre 21 et 36 %; elles donnèrent en général chacune 1—2 cm.^{3} de graines.

Pour continuer la race, je fis choix des graines de la plante, représentée dans l'arbre généalogique ci-dessus par G 91 (36 %), c'est-à-dire le porte-graines de 1891 avec 36 % de feuilles 4- et 5-foliolées. Quant aux huit plantes restantes, j'en récoltai les graines mais sans les semer.

En 1892 je consacrai une portion des graines de la plante G 91 à la continuation de la race, une autre portion à des expériences accessoires. Je semai, cette année, pour la première fois, en terrines dans une serre spécialement réservée à des expériences de semis, afin de pouvoir examiner et choisir les plantules. Ce procédé se montra très favorable, car tandis que dans les générations précédentes la feuille primordiale de toutes mes plantes avait été simple, et que les 3-4 feuilles suivantes n'avaient que trois folioles, en 1892 au contraire, la variation apparut déjà dans les premières feuilles. Parmi plusieurs centaines de plantules, j'en trouvai neuf où il en était ainsi. Ces plantules furent,

quand elles eurent développé leur troisième feuille, plantées en pots, et réunies plus tard sur un rabat spécial. J'en choisis une dans la suite pour faire office de porte-graines, afin de continuer la race, et une autre pour une expérience touchant l'influence du sol sur la variabilité. Dans le tableau généalogique de la p. 34 ces deux individus sont signalés comme „race (60 %)" et G.92 I".

Outre ces neuf plantes, j'en trouvai parmi les plantules de 1892 encore neuf autres, dont les deux premières feuilles étaient normales, mais la troisième 4- foliolée. Ces individus ont également porté des fleurs et des fruits.

Ils étaient tous extrêmement riches en feuilles à 4 et 5 folioles; les feuilles 6-7-foliolées d'ailleurs étaient aussi largement représentées cette année.

Les graines de 16 des 18 plantes susnommées furent semées, séparément pour chaque individu, au printemps de 1893; les deux individus restants étaient restés stériles. Quand les plantules eurent développé trois feuilles, elles furent classées et comptées. Si le nombre des limbes était normal, les plantules étaient désignées comme normales; s'il dépassait 1 + 3 + 3, je les nommais plantules variantes. Je comptai de la sorte:

plantules normales........	938
„ variantes........	2471
total	3409.

Ces „plantules normales", c'est-à-dire celles qui en furent ultérieurement repiquées, fournirent toutes un nombre plus ou moins grand de feuilles à 4-5 limbes; ces plantules sont donc dans ce sens aussi des „*héritières*".

Pour chacun des 16 porte-graines je comptai séparément la proportion des individus variants: je trouvai de 17 à 63 %.

Les valeurs suivantes donnent un aperçu de la valeur relative des 16 porte-graines, appréciée d'après la proportion centésimale des variants, rapportée au nombre des graines. C'est cette valeur que je nomme „*valeur d'hérédité*". Elle oscille entre

10—20 %	21—30 %	31—40 %	41—50 %	51—60 %	61—70 %
pour 1	7	3	2	2	1

porte-graines.

Le maximum de cette série est compris entre 21 et 30 % (les valeurs exactes étaient 22, 24, 25, 25, 26, 27 et 30), de sorte qu'on peut fixer cette valeur à environ 25 %.

Je choisis à présent les deux porte-graines des 16, qui me semblaient les meilleurs; l'un pour propager la race, l'autre pour l'expérience de nutrition. J'appréciai ces individus en partie d'après leur valeur d'hérédité, en partie d'après le nombre des folioles qu'avaient portées les trois premières feuilles des porte-graines eux-mêmes. Je fis donc choix:

Pour la race, d'une plante à valeur d'hérédité de 60 %, la seule plante de pareille valeur dont la feuille primordiale eût été trifoliolée. Les deux feuilles suivantes avaient été quadrifoliolées. C'était donc un excellent étalon.

Pour l'expérience de nutrition, d'une plante à valeur d'hérédité de 41 %, valeur la plus élevée dans les individus dont la feuille primordiale avait été bifoliolée.

Dans le tableau généalogique de la p. 378, ces deux plantes sont désignées pour 1892, par „Race (60 %)" et „G 92 I".

Comme on pouvait s'y attendre, après un pareil choix les progrès ultérieurs étaient assurés. Il ne fallait nullement à cet effet des cultures de grande étendue. Je fis choix en 1893, parmi les graines du propagateur de la race de 1892 (60 %) de douze plantules. Dans toutes la feuille primordiale était trifoliolée, et les deux feuilles suivantes, ou toutes les deux ou l'une d'entre-elles, 4-5-foliolées.

En juillet 1893 ces plantes, sur le point de fleurir, et pourvues chacune d'une centaine de feuilles, furent très soigneusement examinées. Quatre des plantes avaient respectivement 27, 30, 33, et 34 feuilles à sept limbes; les autres avaient 4-5 feuilles pareilles, sauf deux plantes, qui en étaient dépourvues. Je ne rencontrai pas de feuilles à plus de sept folioles.

L'exemplaire qui possédait 34 feuilles à sept lobes se montra posséder aussi la valeur d'hérédité maximum, quand les graines en furent semées au printemps de 1894. Il fournit, sur 209 plantules, 51 plantules à feuille primordiale bifoliolée, et 64 à feuille primordiale trifoliolée; c'est-à-dire ensemble 55 %. C'est pourquoi cet exemplaire fut choisi comme porte-graines (voir p. 378).

Cette valeur surpasse celle de 1892, bien que cette dernière valeur — 60 % — soit en apparence meilleure. Mais ces 60 % se rapportent

à des plantules qui dans les *trois* premières feuilles avaient plus de 1 + 3 + 3 folioles; les 55 % de 1893 sont des plantules dont la feuille primordiale était bi- ou trifoliolée. Cela n'avait encore été le cas qu'une seule fois l'année précédente.

Les plantules que cette propriété n'autorisait pas à contribuer à la valeur d'hérédité, se développèrent néanmoins plus tard, de manière à porter des feuilles multifoliolées en grand nombre; tout au moins celles qui furent repiquées.

En 1894 je semai donc uniquement les graines de la plante offrant 50 % d'héritiers, à en juger d'après la feuille primordiale. Je choisis vingt exemplaires dont la feuille primordiale était trifoliolée, et la feuille suivante 4- ou 5-foliolée. On voit que, l'hérédité augmentant, la rigueur de la sélection augmente aussi d'année en année; on peut profiter de cette circonstance pour diminuer l'extension de la culture. De ces 20 plantes, 18 donnèrent des graines; les graines de chaque plante isolément furent récoltées et semées, de manière à servir à la détermination de la valeur d'hérédité. Je ne considérai de nouveau comme héritiers que les plantules à feuille primordiale 2- et 3-foliolée. La valeur d'hérédité était à présent:

pour	11	porte-graines	70—90 %
"	5	"	91—96 %
"	2	"	98—99 %.

En moyenne 88 %. Les plantules, qui d'après ce caractère n'étaient pas héritières, ne tardèrent pas cependant à produire des feuilles 4-5-foliolées.

Les porte-graines d'hérédité 96—99 % n'avaient presque exclusivement que des plantules à feuille primordiale trifoliolée; quelques-unes seulement bifoliolée.

Ici ma race semble avoir atteint la hauteur qu'elle ne dépassera plus dans la suite, la sélection et la culture s'opérant de la même manière que précédemment. On ne trouve plus de plantes sans feuilles à quatre folioles et davantage; quand on fait un bon choix ces feuilles sont régulièrement en majorité. Peut-être la sélection plus rigoureuse conduirait-elle à une race à sept limbes à peu près pure.

Les graines que je récoltai sur les porte-graines de 1895 et qui furent semées au printemps de 1896, offraient des valeurs d'hérédité comprises

entre 68—97 %, en moyenne de 82 %, c'est-à-dire plutôt légèrement inférieures à celles de la génération précédente.

L'analogie avec ce que m'ont appris les expériences sur les variétés d'autres espèces, me force à admettre que je suis parvenu ici à une race constante; les variations de l'hérédité doivent être attribuées à la variabilité individuelle, et peuvent donc être diminuées encore par sélection, mais sans probablement pouvoir être complètement supprimées. C'est pourquoi j'ai au printemps de 1896, cessé de continuer cette race (sauf pour la production de graines d'échanges), en attendant que de meilleures méthodes offrent peut-être dans la suite plus de chance de la faire progresser davantage.

Expérience de nutrition. On a vu p. 378 d'après l'arbre généalogique que cette expérience a eu lieu sur un rameau latéral de la culture principale de la race; le choix en fut fait en 1892 (voir aussi p. 382).

Cette expérience couvrit deux générations (1892/93 et 1894).

La plante G 92 I, que l'arbre généalogique montre provenir des mêmes graines que les plantes types de la race de 1892, avait eu elle-même une feuille primordiale bifoliolée, et offrait une valeur d'hérédité de 41 %. Ses graines, mûries en 1892 et semées en 1893, produisirent donc 41 % de plantules, dont au moins une des trois premières feuilles avait plus que le nombre normal de folioles.

Cette plante fut séparée en deux moitiés, et l'une des moitiés plantée sur un rabat de terre ordinaire, mais bien fumée, l'autre sur un rabat non fumé de sable à peu près pur. Les deux moitiés se développèrent bien, mais la première naturellement plus vigoureusement que la seconde. Vers la fin d'août, quand les graines furent récoltées, je comptai sur les deux moitiés un même nombre de feuilles, ce qui donna :

Feuilles à	3	4	5	6	7 folioles.
sur terre ordinaire	12	25	**34**	20	18
sur sable	18	19	**35**	19	17

Il n'y avait donc pas de différence sensible; les deux moitiés fournirent une courbe très satisfaisante, avec le sommet sur 5 folioles.

Les deux moitiés avaient fourni un nombre à peu près égal de graines sensiblement de même grosseur. L'une et l'autre avaient été

fécondées par les plantes de la culture principale, fleurissant en même temps et à distance à peu près égale des deux moitiés [1]).

Ces graines furent semées séparément pour chaque demi-plante dans deux terrines. L'examen des *trois* premières feuilles du semis montra que, sur 150—200 exemplaires, il y avait, dans le semis des graines récoltées

sur terre ordinaire	30 % d'héritiers
sur sable	24 % ,, .

C'est-à-dire une légère différence en faveur de la plante mieux nourrie. Les héritiers furent ensuite classés d'après le nombre des folioles dans la feuille primordiale:

Nombre de folioles	1	2	3	total
semis de terre ordin.	16	12	13	42 ex.
semis de sable	24	10	13	47 ex.

C'est-à-dire une légère différence dans le même sens.

Pour continuer la comparaison, les héritiers à feuille primordiale trifoliolée furent repiqués dans une bonne terre, au nombre de 12 pour chaque moitié-mère. Quand en juin les plantes eurent développé chacune 20 tiges et davantage, j'arrachai et examinai les 10 meilleurs individus de chaque groupe. Ensemble ils développèrent environ 2500 feuilles, qui furent classées et comptées pour chaque plante. J'ai déduit les moyennes des nombres ainsi obtenus et l'on trouve ci-dessous, en proportion centésimale pour les deux groupes:

Nombre de folioles	3	4	5	6	7
Feuilles % du semis ordinaire	14	13	**25**	16	**32**
Feuilles % du semis de sable	**39**	13	**23**	10	15
Différence	—25	0	+ 2	+ 6	+ 17

De telle sorte qu'il y a maintenant une différence très nette en faveur de la culture normale.

Les nombres précédents montrent de nouveau la préférence pour la

[1]) Mieux aurait valu la fécondation par les deux moitiés d'une autre plante divisée en deux et traitée de la même manière; malheureusement les exemplaires destinés à cette fécondation ont péri trop tôt.

structure symétrique de la feuille; cela déprime les nombres dans les colonnes 4 et 6, et rend les courbes bifides.

On peut conclure de cette expérience que les graines bien nourries donnent naissance à des plantes qui, traitées de la même manière que les plantes des graines moins bien nourries, fournissent plus de feuilles à quatre et cinq folioles que ces dernières. Mais les différences sont peu importantes, et indubitables seulement si les conditions de culture et les soins ne laissent rien à désirer.

Une bonne nutrition fait que les plantes acquièrent plus rapidement leur vigueur, que la „grande période”, qui doit faire l'objet principal de ce travail, fait son apparition plus tôt. Le résultat de ceci, c'est que les plantes mieux nourries, à âge égal, peuvent-être plus riches en feuilles plurifoliolées que les autres.

Si l'on voulait répéter cette expérience, il serait à recommander de la reprendre avec un plus grand nombre d'individus, et surtout de l'étendre à plus de deux générations, afin de rendre plus sensibles encore les différences au début peu saillantes.

Symétrie des feuilles à plusieurs folioles. L'augmentation du nombre des folioles chez la variété ici décrite est due à ce qu'on nomme dédoublement latéral [1]). La feuille quadrifoliolée ordinaire prend naissance par fission d'une des deux folioles latérales. La nervure principale reste inaltérée, et l'une des nervures latérales devient la nervure principale de la quatrième foliole. Au cas où le dédoublement affecte les deux folioles latérales, il prend naissance une feuille à cinq folioles (Pl. VII, fig. 4); la foliole terminale reste alors inaltérée.

Si le dédoublement va encore plus loin, il affecte également la foliole terminale, qui peut à présent former soit d'un seul côté, soit des deux, une nouvelle foliole. Dans ce dernier cas, il prend naissance une feuille à sept folioles (Pl. VII, fig. 5), qui est de structure entièrement symétrique.

Les figs. 4 et 5 représentent les cas ordinaires des feuilles symétriques à 5 et 7 folioles. Les figs. 6 et 7 représentent une couple de feuilles choisies, qui permettent de reconnaître au premier coup d'oeil l'exac-

[1]) En opposition avec le dédoublement ordinaire, médian ou terminal dont il sera parlé plus loin, voir p. 393.

titude de l'explication donnée ci-dessus. Dans ces dernières figures en effet la fission de la foliole terminale n'est pas complète.

Des fissions incomplètes de cette nature sont relativement rares, même dans les feuilles à 4 et 6 folioles. Sur les cent feuilles à quatre folioles et davantage j'en trouvai toutefois presque chaque année au moins une ou deux. Il y a donc une préférence marquée pour la fission complète; en d'autres termes la chance d'en trouver une de cette nature est beaucoup plus grande.

Si les folioles latérales pouvaient, de même que la foliole terminale, se diviser en trois, il prendrait naissance des feuilles à 8 et 9 folioles. Cela ne s'est jamais produit dans mes cultures, bien que j'eûs chaque année dirigé spécialement mon attention sur ce point, à une époque où je disposais de plusieurs centaines de feuilles à six et sept limbes. Il ne se forme plus de sept folioles que par dédoublement terminal (p. ex. Pl. VII, fig. 3). Je reviendrai là-dessus plus tard.

Les feuilles asymétriques sont en général plus rares que les feuilles symétriques, ou tout au moins, quand il n'en est pas ainsi, plus rares que le trajet d'une demi-courbe ordinaire ne le ferait prévoir. Les courbes offrent des dépressions aux ordonnées de 4 et 6 folioles. Et cela est vrai autant du début de mes expériences que plus tard, c'est-à-dire tout aussi bien pour un petit nombre de feuilles multifoliolées que pour un nombre considérable.

La symétrie d'ailleurs est une propriété, qui ne dépend pas du nombre des folioles, mais bien au contraire détermine ce dernier. C'est une des propriétés les plus anciennes dans le règne animal comme le règne végétal.

Pour appuyer les assertions précédentes, je donne ci-dessous quelques nombres relatifs à 1892, et se rapportant à des plantes qui n'avaient pas encore à peu près de feuilles à six et sept limbes. Je choisis quatre exemples, chacun pour un groupe de 10 plantes :

	3-foliol.	4-foliol.	5-foliol.
1. Dans toutes les feuilles	28 %	23 %	48 %
2. Feuilles de la tige seules	35 %	27 %	38 %
3. Toutes les feuilles	41 %	23 %	36 %
4. Feuilles de la tige seules	36 %	17 %	46 %.

Les deux premiers groupes appartenaient à des exemplaires semés

en terrines et repiqués ensuite, les deux derniers à des individus semés en pleine terre et non repiqués. Le nombre des feuilles comptées variait par 10 plantes entre 300 et 400. Les feuilles 4-foliolées sont partout nettement en minorité.

La même chose s'observe dans les séries numériques déjà citées au cours de ce travail ou qui seront encore données ci-dessous.

Apparition précoce de la variation.

Darwin a fait observer à plusieurs reprises qu'une anomalie qui, chez une plante ne devient apparente qu'à un certain âge, commence, la sélection continuant, à se montrer à un âge de moins en moins avancé. Cette loi très importante se vérifie une fois de plus et très nettement dans l'expérience ici décrite, comme on va le voir ci-dessous.

Dans la deuxième génération de 1890 les premières feuilles quadrifoliolées furent observées en juillet, exactement deux mois après le semis. De même dans la génération suivante de 1891.

En 1892 il y eut un assez grand nombre de plantes dont la deuxième ou troisième feuille était déjà quadrifoliolée, et un seul exemplaire dont la feuille primordiale, ordinairement simple, était trifoliolée. Chez tous les autres individus héritiers les feuilles à quatre ou cinq limbes ne se montrèrent que plus tard, parfois même beaucoup plus tard.

Les graines que je récoltai en 1892 me fournirent, pour chaque porte-graines, quelques plantules à feuille primordiale 2-3-foliolée; quelques rares exemplaires à cette époque (1893) présentaient immédiatement après la feuille primordiale une feuille à cinq limbes. Parmi la récolte de 1893, qui germa en 1894, il y eut quelques individus à feuille primordiale 4-foliolée, ce que je n'avais jamais rencontré antérieurement.

Dans chaque génération à peu près la variation se montra donc un peu plus tôt que dans la précédente.

Le résultat de ceci, c'est la rigueur croissante de la sélection, ce que j'ai déjà signalé à propos de l'arbre généalogique. Dans la première génération, le choix était fondé sur la présence de feuilles 4- et 5-foliolées sur la plante adulte, dans les deux suivantes sur la proportion centésimale de ces feuilles. Au printemps de 1893 le choix commença à porter sur les valeurs de l'hérédité; ces valeurs n'étaient encore à cette époque que provisoires, attendu qu'elles ne reposaient que sur l'examen des trois premières feuilles; plus tard je ne fis plus usage que de la

feuille primordiale pour faire mon choix. Dans les toutes dernières générations, seules les plantules à feuille primordiale trifoliolée furent destinées à faire fonction de porte-graines; celles à feuille bifoliolée ne furent plus jugées suffisantes à cet effet.

Je ferai finalement encore remarquer que l'emploi des valeurs d'hérédité et des feuilles primordiales conduit à faire deux fois un choix dans chaque génération. Cela rend donc encore la sélection plus sévère.

De plus, tandis qu'en 1891 il y avait plus de 300 plantes sur un espace d'au moins 10 $m.^2$, je pus plus tard, pour chaque porte-graines, examiner et compter sans peine 100—200 plantules, parfois davantage. Malgré une étendue bien moins considérable des cultures, le nombre des individus classés pour faire la sélection s'accrut donc beaucoup. Il s'élevait p. ex. en 1893 à environ 2500, tandis qu'une vingtaine seulement durent être cultivés ultérieurement en pleine terre.

Un autre exemple de la même règle nous est offert par la première apparition des feuilles 6- et 7-foliolées dans la race que je cultive. Les individus primitivement recueillis à Loosdrecht n'ont pas produit des feuilles de cette nature dans le cours des trois années 1886—89. En 1890 la deuxième génération n'en offrit pas davantage. En 1891 (3e génération) la première feuille 6-foliolée sur 300 plantes ne fut rencontrée qu'en août; elle fut suivie en automne de quelques feuilles de même nature et d'une seule feuille à sept folioles. En 1892 (4e génération) les feuilles à six et surtout celles à sept folioles étaient bien il est vrai plus nombreuses, mais ne se laissaient reconnaître qu'en été. En 1893 (5e génération) il y avait au commencement de juillet déjà de nombreuses feuilles à sept limbes; et la 6e génération de 1894 les montra déjà parmi les premières feuilles des plantules.

Grande période de la variabilité.

L'apparition hâtive de la variation n'est que le résultat de l'existence d'une „grande période"; fait sur lequel je veux spécialement insister dans cette note. De même que la longueur des entre-noeuds, les dimensions des feuilles, et tant d'autres propriétés encore, la chance que se montrent des feuilles 4- et plurifoliolées, chez le trèfle, augmente d'abord dans chaque tige, atteint un maximum, pour diminuer de nouveau ensuite, quoique parfois très tardivement. Cela s'applique tout aussi bien à l'axe principal, qui porte les feuilles radicales, qu'aux tiges et à leurs ramifications latérales. J'ai, surtout en 1892, fait des esquisses

et des tableaux détaillés relatifs à ces circonstances, mais je crois inutile de les communiquer ici.

Si donc un axe déterminé ne produit qu'une seule feuille à quatre folioles, cette feuille sera en règle générale située sur la portion moyenne de l'axe. Le nombre des feuilles anormales augmentant, elles s'étendront vers le haut et vers le bas sur une région de la tige d'autant plus longue qu'elles sont plus nombreuses. Le nombre des feuilles normales dans cette région deviendra donc proportionnellement plus faible [1]). L'apparition plus précoce de la variation s'explique à mon avis sans peine par ce qui précède. Les individus de race bien nette ont, depuis 1892, toujours été pourvus de feuilles dont plus de la moitié étaient 4-pluri-foliolées, ce qui augmente naturellement beaucoup la chance que la monstruosité se montre déjà dans les premières feuilles.

Ces lois ont aussi une certaine importance pour la sélection, car elles donnent une certitude suffisante que les meilleurs héritiers seront en général ceux que l'on reconnaît comme tels à l'âge le plus précoce. Et réciproquement, les résultats de mes sélections ont, dans ces dernières années, démontré l'exactitude de ces conclusions.

Demi-courbe galtonienne renversée. La sélection transforme la demi-courbe galtonienne primitive en courbes symétriques dont le sommet est situé sur l'ordonnée de cinq folioles. C'est ce qu'ont déjà montré à l'évidence les séries numériques données ci-dessus. Je communiquerai plus tard quelques autres exemples de ce fait.

Pour le moment, je me propose de parler du phénomène remarquable, que l'augmentation considérable du nombre des feuilles à sept folioles ne donne pas une nouvelle courbe symétrique, mais une demi-courbe, descendant de 7 à 3 folioles.

J'ai étudié ce phénomène en 1894, sur les plantes issues, en terre ordinaire, de la plante G 92 I (voir le tableau généalogique de la p. 378), et qui furent arrachées en juillet à l'époque de leur plein développement, tel qu'on le trouve mentionné à la p. 385.

C'étaient dix plantes, pourvues chacun de nombreuses tiges, mais

---

[1]) Je découvris en 1894, sur une branche latérale, un exemple exceptionnellement caractéristique de cette périodicité. Le nombre des folioles, sur les huit feuilles de cette branche, était successivement, en allant de bas en haut, 3, 4, 5, 6, 7, 5, 5, 4.

non encore en fleurs. Quelques feuilles à la base étaient naturellement déjà décomposées; les plus jeunes étaient encore repliées sur elle-mêmes. Les autres feuilles furent, pour chaque plante séparément, classées et comptées. Le tableau ainsi obtenu a été réduit en valeurs centésimales, que je me contenterai de reproduire ici.

Parmi les dix plantes il y en avait une (*A*) dont la courbe avait encore la forme primitive, et une autre (*B*), qui montrait une courbe symétrique. Les valeurs pour cent étaient les suivantes:

						Nombre total
Nombre de folioles	3	4	5	6	7	des feuilles.
Nombre des feuilles *A*	**75**	19	5	0	1	216
„ „ „ *B*	17	16	**37**	14	16	172

Ainsi que je l'ai déjà fait remarquer à plusieurs reprises, ces deux formes sont les formes ordinaires dans ma race; la première représente le type de la sélection peu rigoureuse et des individus ataviques, la deuxième le type proprement dit de la race. Les plantes issues des graines provenant du même individu, mais récoltées sur sable (voir p. 384) offrèrent moitié le premier, moitié le second type.

Parmi les dix plantes mentionnées ci-dessus, il y en avait cinq à *demi-courbe galtonienne renversée.*

Les nombres exprimant pour ces plantes la proportion centésimale des feuilles munies de 3, 4, 5 folioles, etc., sont les suivants:

						Nombre total
Nombre de folioles	3	4	5	6	7	des feuilles.
Plante N°. 1	9	8	18	15	**50**	72
N°. 2	13	6	20	15	**46**	107
N°. 3	8	5	27	18	**42**	60
N°. 4	8	10	24	19	**37**	99
N°. 5	22	15	18	20	**25**	147
Moyenne	12	9	22	17	**40**	97

Je n'ai pas rencontré à cette occasion de feuilles à plus de sept folioles.

Si nous mettons en regard de ces chiffres ce qui a été dit ci-dessus de la „grande période", nous verrons qu'ils subiraient une légère modification si j'avais pu tenir compte également des feuilles les plus basses,

déjà pourries à cette époque, et des feuilles les plus jeunes non encore développées. J'aurais alors compté un peu plus de feuilles avec un plus petit nombre de folioles, ce qui aurait diminué plus ou moins la déclivité de la courbe.

Ce n'est pas seulement dans la présente expérience que j'ai observé des courbes renversées; elles se sont rencontrées également dans d'autres cultures de cette race, mais sont en général beaucoup plus rares que les courbes symétriques dont le sommet est situé sur l'ordonnée des feuilles 5-foliolées. Les individus qui, au premier coup d'oeil, sont les plus riches en feuilles 6- et 7-foliolées, sont aussi ceux qui, d'une manière générale, offrent les courbes renversées.

Le cas extrême que j'aie observé, était celui d'une plante débile, qui n'avait presque pas encore de tiges au début de juillet, et n'avait développé en août que 44 feuilles.

Les nombres étaient les suivants:

Nombre de folioles:	3	4	5	6	7
„ „ feuilles %:	5	0	5	15	75.

Voici finalement pour les diverses générations de mon expérience la liste des nombres les plus caractéristiques pour chaque année. Je prends à cet effet la plante nommée ci-dessus N°. 1, et ses ancêtres:

Nombre de folioles:	3	4	5	6	7
1889	∞	26	7	0	0
1890	∞	69	44	0	0
1891	**63** %	10 %	26 %	1 %	0
1892/93	14 %	20 %	**32** %	18 %	16 %
1894	9 %	8 %	18 %	15 %	50 %

En 1889, j'ai compté les feuilles sur les individus de Loosdrecht d'où j'étais parti; en 1890 sur les quatre porte-graines de la 2e génération. Les feuilles trifoliolées ne furent maintenant pas comptées. La courbe de 1891, provenant d'une plante à 316 feuilles, et celle de 1892—93, d'un individu de 217 feuilles, sont caractéristiques pour les cultures de ces trois années.

Dans la figure 1 les trois dernières lignes du tableau sont représentées graphiquement. On voit pour 1891 la forme ordinaire de la demi-

courbe galtonienne, pour 1892 la forme symétrique avec le sommet sur 5 folioles; enfin pour 1894 la demi-courbe galtonienne renversée.

La préférence précédemment mentionnée pour les feuilles symétriques est, dans ces courbes, de nouveau très frappante. Sur les ordonnées 4 et 6 les deux demi-courbes sont fortement déprimées: la courbe symétrique ne l'est que d'une manière peu accusée.

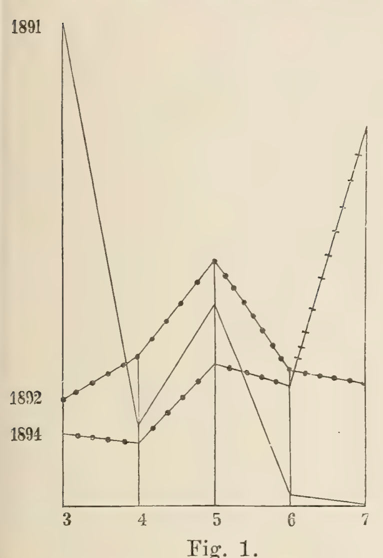


Fig. 1.

Trifolium pratense quinquefolium.

Sur l'axe des abscisses, les nombres 3—7 représentent le nombre de folioles par feuille; la longueur des ordonnées est proportionnelle au nombre des feuilles offrant le nombre correspondant de folioles.

1891. Demi-courbe galtonienne, en trait plein.

1892. Courbe symétrique de la variété.—.—.—.—

1894. Demi-courbe galtonienne renversée.—|—|—|—

Dédoublement médian ou terminal. — De même qu'une feuille simple, une feuille pennée ou trifoliolée peut se fendre le long de sa nervure médiane. Cette fission peut en général s'étendre jusqu'à une profondeur très variable, depuis les feuilles bifides jusqu'aux phyllopodes dédoublés. Dans le cas d'une feuille trifoliolée on observe les cas suivants:

1°. la foliole terminale peut être bifide, la nervure médiane étant fendue; 2°. il peut y avoir deux folioles terminales; c'est alors un cas du trèfle à quatre feuilles, qui semble être toutefois beaucoup plus rare que le cas ordinaire; 3°. le pétiole peut être aussi plus ou moins profondément fendu; chaque moitié porte alors à son sommet une feuille trifoliolée; 4°. la fission se prolonge jusque dans la région des stipules: on a alors p. ex. sur une même gaîne quatre lobes stipulaires et deux feuilles, chacune à trois folioles. On trouve une figure de ce cas sur la planche VII, fig. 3; il y a en même temps dédoublement du rameau axillaire. Ces divers cas ne se rencontrent pas seulement dans ma race, mais encore chez le trèfle rouge ordinaire.

Ils sont d'ailleurs de notoriété générale, et je n'en parlerais pas, si ce n'était qu'ils sont si souvent confondus avec la variation qui nous occupe dans le présent travail.

Si le dédoublement terminal ou la fission suivant le plan médian affecte une feuille à cinq folioles, et s'il se prolonge jusqu'au point d'insertion des folioles au sommet du pétiole, ou au-delà de ce point, ce pétiole peut porter deux groupes, chacun de cinq folioles. C'est ainsi qu'a pris naissance la feuille à dix folioles représentée Pl. VII, fig. 2; et de la même manière se sont formées dans mes cultures, au moins dans quelques cas, des feuilles 8-foliolées. Je trouvai en outre, en 1894, une feuille à pétiole fendu; l'une des branches portait trois, l'autre cinq, donc ensemble huit limbes. On pourrait de même rencontrer des feuilles à quatorze folioles.

Il est clair que de l'existence de pareilles feuilles à 8—10 limbes, on ne peut rien inférer contre l'hypothèse que le dédoublement ordinaire, latéral, ne peut donner lieu à des feuilles portant plus de sept folioles. Ces feuilles sont considérées dans ma race comme une variation spontanée accessoire, et non comme un cas appartenant à la série continue des formes types de la race.

Malheureusement les auteurs, en mentionnant les feuilles de trèfle à 8 ou un plus grand nombre de folioles, n'ont pas toujours tenu compte de cette différence essentielle.

Variations accessoires. Quand on prolonge les expériences de sélection pendant quelques années, elles présentent presque toujours des variations accessoires. D'autres caractères héréditaires que ceux que l'on désire renforcer font de temps en temps leur apparition. Peut-être ceci est-il dû en partie à la bonne nutrition et aux soins donnés aux plantes, et assurément pour une autre part au grand nombre d'exemplaires, et à l'examen minutieux auxquels ils sont soumis continuellement.

Ces variations accessoires, quand on les a une fois observées, se reproduisent de temps en temps; les unes sont fréquentes, d'autres rares. Cette répétition a lieu tantôt dans le tronc principal de l'arbre généalogique, tantôt dans les rameaux, si toutefois on cultive diverses branches de la race. Et ce phénomène s'observe malgré que les individus qui présentent ces variations accessoires ne soient presque jamais choisis comme porte-graines. En effet, pour la plupart des expériences les races les plus pures sont les meilleures, et les variations accessoires ne sont donc guère les bien venues.

J'ai fait voir, dans des travaux antérieurs, que cette répétition plaide

en faveur d'une aptitude héréditaire à la production de chacune de ces variations spontanées. J'ai spécialement, pour le trèfle rouge, décrit l'apparition répétée d'ascidies dans ma race [1]).

Je me propose, pour terminer cette exposition relative au trèfle, de mentionner encore quelques autres monstruosités qui se montrèrent à diverses reprises dans mes cultures, et peuvent donc être considérées comme héréditaires.

Des plantules tricotyles, quelques rares tétracotyles et syncotyles se rencontrent très régulièrement dans le cours des dernières années, quoique toujours isolément. J'observe de même un petit nombre d'individus à feuilles panachées et, en plus grand nombre, des plantules dont les deux cotylédons restent incolores. L'axe hypocotylé aussi reste incolore. Ces plantules développent parfois complètement leurs cotylédons, parfois aussi incomplètement, et meurent d'inanition quand les plantules normales semées simultanément et dans la même terrine développent leur première ou seconde feuille. Elles se retrouvent chaque année, dans la progéniture de presque chaque porte-graines: parfois elles sont très rares, parfois aussi assez nombreuses pour diminuer d'une manière très désagréable le nombre des plantules que l'on peut classer et compter. C'est en 1893 que j'ai constaté cette „maladie" pour la première fois. Je trouvai alors, parmi les semis de la plupart des porte-graines, 1—3 % de plantules chlorotiques, dans certains cas même 10—13 % (sur environ 200 plantules). Depuis cette époque elles se répètent chaque année.

Les fasciations ne font pas défaut dans ma race; mais elles y sont bien plus rares qu'on ne s'y attendrait vu le nombre des cas décrits; au contraire, les glomérules à axe dédoublé sont relativement nombreux. Je les retrouvai chaque année.

Viennent finalement les feuilles pennées, qui me paraissent être la mutation accessoire la plus remarquable de ma race, et qui valent bien la peine d'être par sélection portées au rang d'un type de race spéciale. J'ai pour cette raison figuré une feuille de cette nature Pl. VII, fig. 1; mes prédécesseurs les ont fréquemment rencontrées.

Je les trouvai pour la première fois en 1893, notamment sur la plante, indiquée par G 92 I dans l'arbre généalogique, qui fut séparée

---

[1]) *Jaarb. Dodonaea*, Dl. VII, 1895, p. 168.

en deux moitiés pour l'expérience de nutrition ci-dessus décrite. Je trouvai sur chacune de ces deux moitiés une feuille à sept folioles, dont la foliole terminale triple était pédonculée; les quatre folioles inférieures étaient donc encore insérées en un même point.

La même année, je trouvai une couple de feuilles purement pennées, et en même temps une feuille de même nature que la précédente, à foliole terminale triple et pédonculée; au-dessous, un verticille de quatre folioles. C'était une plante également pourvue d'ascidies, appartenant aux porte-graines de la race, et possédant comme telle une feuille primordiale à trois folioles. Elle ne produisit toutefois en tout que sept feuilles à sept folioles, et ne fut donc pas choisie pour continuer la race.

En 1894, je vis des feuilles pennées sur six descendants de G 92 I, qui en avait également porté. Le nombre de ces feuilles s'élevait à 1—7 par plante, en tout 20 feuilles. En 1895 et 1896 je n'en ai pas pu signaler; en 1897, dans la dixième génération de ma race, j'ai toutefois rencontré de nouveau une seule plante avec quelques rares feuilles pennées.

Dans ce qui suit, je donnerai trois autres cas de périodicité dans l'apparition des anomalies, mais de nature toute différente du cas du trèfle. Ce sont la torsion par étreinte chez le *Dipsacus*, le nombre des demi-fleurons des Composées, et la présence d'ascidies foliaires. Quand on voit quatre monstruosités, morphologiquement si différentes, suivre une même loi au point de vue du problème qui nous occupe, on peut sans le moindre doute conclure que cette loi est d'application très générale.

On le pourra d'autant plus que l'examen attentif de diverses variétés de culture conduit aux mêmes conclusions. Je cite comme exemples les fleurs doubles (*Chelidonium majus*, *Begonia tuberosa*, etc.), et les capitules doubles des Composées (*Chrysanthemum inodorum* et beaucoup d'autres), où le nombre d'organes métamorphosés montre une périodicité très évidente [1]).

---

[1]) Voir pour la périodicité des entre-noeuds et des feuilles sur les rameaux normaux A. BRAUN, Die Verjüngung in der Natur, pp. 23—55, 75—76, 90 etc.

2. *Dipsacus sylvestris torsus.*

Nombre de phénomènes indiquent que la position de la portion tordue sur la tige principale, ainsi que celle des torsions locales, sont liées à une règle déterminée. Je tâcherai de donner un aperçu succinct de ces phénomènes.

L'arrangement en spirale des feuilles sur la tige, même sur les individus les plus nettement tordus, ne débute jamais dès la germination. Pendant les premiers mois de leur existence, les feuilles des rosettes sont opposées. C'est seulement en automne qu'on les voit apparaître en spirale.

De même, c'est un phénomène extrêmement commun que la torsion ne se propage pas jusqu'au capitule terminal, mais en est séparée par un ou deux noeuds, parfois davantage, qui sont normaux. Chacun de ces noeuds porte alors une feuille, parfois deux, parfois trois.

Il en est de même dans les rameaux latéraux des exemplaires tordus. Ils ne sont presque jamais tordus sur toute leur longueur, mais commencent toujours et finissent le plus souvent par la phyllotaxie normale, tandis qu'un peu au-dessus de la mi-hauteur il y a une torsion plus ou moins prononcée. Ces rameaux portent souvent de 4-6 feuilles, parfois même davantage, en une spirale continue.

Si l'on ne considère pas chaque rameau séparément, mais les rameaux d'une tige tordue dans leur ensemble, on reconnaît ici encore une certaine régularité dans la distribution des rameaux normaux et tordus. Les tordus se rencontrent en deux endroits différents. Tout d'abord à l'aisselle des feuilles radicales, ensuite vers le milieu de la tige. Les rameaux supérieurs de la portion tordue, le plus souvent au nombre de 8—10, sont eux-mêmes normaux, trop débiles pour développer la monstruosité. De même pour les rameaux inférieurs de la tige tordue.

Sur les porte-graines de ma race, qui compte actuellement sept générations, j'ai coupé avant la floraison, et dans chaque génération à peu près, tous les rameaux non tordus, afin de ne récolter que les graines du capitule terminal et des rameaux les mieux tordus. Cela m'était d'autant plus facile que les plantes ne doivent mûrir les graines que d'un petit nombre des fleurs, attendu que la nutrition est naturellement d'autant plus abondante, que moins de graines sont produites sur chaque plante. Dans l'opération en question j'ai toujours épargné quel-

ques rameaux radicaux et trois ou quatre rameaux de la tige, vers le milieu de celle-ci.

De temps en temps on rencontre des exemplaires tordus, qui perdent relativement de bonne heure leur phyllotaxie spiralée, et reviennent aux verticilles bi- ou trifoliaires. Ils sont alors beaucoup plus hauts que les individus tordus, de taille parfois presque aussi élevée que les individus atavistes. J'en observai dans les diverses années qui avaient cinq entre-noeuds allongés et davantage au-dessus de la portion tordue, formant ainsi des tiges de plus d'un mètre. Dans ces conditions les feuilles commençaient à s'ordonner en spirale dans la rosette radicale, avant l'apparition de la tige de deuxième année.

Il serait très important d'être en possession d'une statistique détaillée relativement à la position exacte de la portion tordue suivant l'étendue diverse qu'elle occupe sur la tige. On pourrait de cette manière arriver à une détermination exacte de la grande période des torsions par étreinte. Mais jusqu'à présent le temps et les matériaux nécessaires à cette étude m'ont fait défaut.

En 1894 toutefois, j'eus l'occasion d'examiner un grand nombre de plantes qui offraient vers le milieu des tiges, normales ailleurs et à feuilles opposées, les anomalies propres à ma race, quoiqu'ici à un faible degré seulement. Ce fut à l'occasion d'un essai, ayant pour but de former une race annuelle du *Dipsacus* tordu. J'avais à cet effet, le 17 septembre 1892, semé les graines que j'avais recueillies seulement quelques jours avant sur la 4e génération de ma race. J'avais accéléré autant que possible la germination et les premiers stades de la croissance de mes jeunes plantes, sur un récipient d'eau chaude dans la serre de mon laboratoire. Le résultat en fut que, l'année suivante, les plantes développèrent des tiges et des fleurs. Les tiges atteignirent plus de deux mètres de hauteur, et conservèrent sur leur longueur entière la phyllotaxie décussée. Quelques-unes d'entre elles offrirent cependant un ou deux entre-noeuds très courts, presque complètement nuls, ce qui produisait un verticille en apparence quadrifolaire, ou bien des traces de torsion dans le bourgeon. Toutes ces anomalies se rencontraient à peu près vers le milieu de la tige.

Je récoltai les graines d'une de ces plantes, qui se recommandait spécialement par une torsion très belle d'un des rameaux de la rosette, mais ne comprenant que deux feuilles. Ces graines étaient mûres le 15 septembre 1893, c'est-à-dire moins d'un an après le semis. Elles furent

immédiatement semées, avec les mêmes précautions que dans la génération précédente, et les plantes développèrent de nouveau leurs tiges dans le courant de l'été suivant. Je n'ai pas prolongé cette expérience au-delà de la deuxième génération, mais il est clair que l'on pourrait de cette manière faire une race annuelle, que l'on pourrait, peu à peu améliorée par sélection, certainement multiplier d'une manière moins compliquée.

Les tiges de cette culture montrèrent maintenant le même phénomène que l'année précédente. Elles avaient des feuilles décussées et atteignaient une hauteur d'environ 2 m., très peu différente dans les divers individus. Sur les 35 plantes il y en avait 9 de complètement normales; les 26 autres montraient de légères anomalies. Ces variations toutefois étaient toutes, sur toutes les tiges, *situées presque absolument à la même hauteur*. Par suite, le phénomène sur ce rabat était extrêmement apparent, malgré le faible degré des variations elles-mêmes.

Ces anomalies étaient les suivantes:

10	tiges	à un verticille de quatre feuilles;
3	„	à deux verticilles „ „ „
1	„	à trois „ „ „ „
6	„	avec une trace de torsion dans un des noeuds.
5	„	avec une belle torsion dans un des noeuds, et une paire de feuilles latéralement fendue [1]).
1	„	avec une paire de feuilles séparées [2]).
26	tiges en tout.	

Les verticilles de quatre feuilles, ainsi que je l'ai déjà fait remarquer, ont pris naissance par l'absence totale ou à peu près totale d'un entre-noeud entre deux paires de feuilles.

J'ai compté sur un certain nombre de ces plantes les entre-noeuds de la tige. L'entre-noeud inférieur, faisant suite à la rosette, était long de 3—10 cm., et se reconnaissait toujours distinctement comme le premier entre-noeud allongé. Les plantes qui, ainsi que je le disais déjà,

[1]) De la manière dont on peut le voir dans la fig. 11, Pl. V, de ma *Monographie der Zwangsdrehungen*.

[2]) Voir *ibid*. Pl. VII, fig. 2.

étaient très régulièrement développées, avaient 11—12 entre-noeuds; l'entre-noeud supérieur était le pédoncule du capitule terminal.

Je déterminai ensuite la position des noeuds qui montraient les anomalies ci-dessus mentionnées. C'était toujours le 6e ou 7e noeud au-dessus de la rosette. Dans les quatre plantes dont il s'agit, auxquelles il manquait deux ou trois entre-noeuds, ces noeuds anormaux étaient très rapprochés, séparés par des entre-noeuds allongés, mais d'ailleurs situés à la même hauteur sur la tige.

Il y a donc sur chaque tige un point où les caractères héréditaires de la race se montrent de préférence. Quand ceux-ci s'étendent sur une grande longueur, ils commencent avant ce point et prennent fin au-dessus. C'est vers cette même hauteur que sont insérés sur les tiges complètement ou à peu près complètement tordues les rameaux latéraux qui répètent l'anomalie à un degré plus ou moins complet.

Un phénomène complètement analogue a été observé chez le *Dipsacus laciniatus*. Il y avait en 1895 un exemplaire de cette espèce au jardin botanique de Groningue, offrant une belle, mais petite torsion locale sur la tige, haute de plus de deux mètres. Cette torsion se trouvait un peu au-dessus de la mi-hauteur de la tige. Les graines de cette plante me fournirent en 1896—97 un culture d'environ 300 exemplaires, dont un grand nombre montraient sur leurs tiges des anomalies diverses. Parmi ces tiges il y en avait 8 offrant chacune une belle torsion locale, avec une spirale de 3—6 feuilles, et environ 20 avec de petites anomalies analogues. Toutes ces portions de tige anormales se présentaient de nouveau vers la même hauteur, c'est-à-dire un peu au-dessus du milieu de la tige en floraison.

L'endroit de la tige où les anomalies apparaissent de préférence semble donc avoir pour le *D. laciniatus torsus* la même position que pour la *D. sylvestris torsus.*

Il me semblait qu'il y aurait quelque intérêt à savoir à quelle époque dans la première année des exemplaires, bien tordus dans la suite, s'opère le passage de la phyllotaxie décussée à la phyllotaxie spiralée. Bien que cette époque, vu notre faible connaissance des phénomènes qui s'accomplissent dans le point végétatif, ne puisse encore à présent être déterminée qu'approximativement je crois cependant que les observations suivantes auront quelque intérêt.

Dans les bonnes cultures, qui fournissent environ 30 % d'individus tordus, on remarque en général la première apparition de la phyllo-

taxie spiralée quatre à cinq mois après les semis. Je veux dire par là que, sans couper les rosettes en deux ou ouvrir d'autre manière le coeur encore clos de la plante, on recconnaît aux jeunes feuilles déployées que l'arrangement foliaire a été modifié. Au moins en est-il ainsi dans quelques-uns des individus qui plus tard montrent des torsions. Ainsi p. ex. vers la mi-septembre dans un semis de la mi-mai 1891; le 1er août dans un semis du 2 avril 1892 etc. Dans une culture, faite par M. le professeur G. Le Monnier à Nancy, il y avait, sous ce climat plus favorable, déjà au commencement de juillet un certain nombre de rosettes, qui montraient la phyllotaxie en spirale.

Ces rosettes âgées ne permettent plus de compter les feuilles les plus anciennes, mortes. Désirant donc déterminer la position de la première feuille où la phyllotaxie s'est modifiée, j'ai compté de temps en temps et marqué les feuilles adultes, sur un certain nombre de plantes, à partir de la germination. Je trouvai p. ex. en 1894, dans un semis du 2 mai, que la 6e paire de feuilles était presque adulte le 20 juillet, et que la onzième paire était au même stade le 26 août. Le 21 septembre, certaines rosettes de cette culture commencèrent à laisser voir la spirale foliaire; elle était précédée de 15—17 paires de feuilles. La spirale commençait donc avec la 31—35e feuille au-dessus des cotylédons.

Il importait maintenant de savoir quand cette feuille avait été ébauchée. A cet effet, je tranchai transversalement un certain nombre de rosettes, immédiatement au-dessus du point végétatif, et procédai à cette opération le 20 juillet, après que j'eûs compté et marqué depuis la germination les feuilles adultes. Sur ces coupes la 11e paire de feuilles au-dessus des cotylédons était encore tout justement visible.

On peut donc conclure que la différenciation des paires 15 à 17, qui fut suivie, comme je l'ai dit ci-dessus, dans les exemplaires les plus avancés de cette culture, de l'arrangement spiralé des feuilles, a eu lieu dans la première moitié de juillet, peut-être même plus tôt encore.

Quant aux individus où la spirale ne devient apparente à l'oeil nu que plus tard, il est probable que la première ébauche n'en a également lieu qu'à une époque plus avancée.

Il serait très important de continuer ces recherches avec plus de précision afin de pouvoir, connaissant l'époque de la métamorphose de la phyllotaxie, pénétrer les causes tant internes qu'externes qui la déterminent.

On peut p. ex. étudier les rapports entre la durée d'existence des rosettes et la chance de rencontrer une tige bien tordue. La durée de la vie des rosettes peut-être modifiée arbitrairement dans certaines limites par le choix de l'époque du semis. Si l'on sème en pleine terre en septembre, les plantes demeurent $1\frac{1}{2}$ année à l'état de rosette; si l'on sème entre mars et mai, elles restent une année environ à l'état de rosette; si l'on sème en juin, juillet ou août, elles demeurent de 11 à 9 mois dans le même état, enfin si l'on sème en septembre en serre et dans des conditions favorables, on peut raccourcir la durée de vie des rosettes jusqu'environ 8 mois. Dans tous ces cas la croissance des tiges se fait presque simultanément, en mai; cette croissance, dans les limites indiquées, est indépendante de la durée de la vie des rosettes.

Des rosettes de $1\frac{1}{2}$ an sont beaucoup plus robustes, celles de 8 mois beaucoup plus débiles que les rosettes normales d'environ un an; les premières fournissent des tiges beaucoup plus développées que les secondes. Or, de cette vigueur des rosettes dépend très étroitement la chance de trouver des tiges tordues [1]). Il est clair que, suivant la longueur de la vie, le nombre des feuilles formées sera plus ou moins grand. Je n'ai pas encore déterminé le nombre des feuilles qui peuvent être formées avant que la plante ne produise une tige; mais je connais bien le plus petit nombre, formé dans l'existence la plus courte des rosettes de mes cultures.

C'est ce que je déterminai dans un semis du 1er septembre 1894. Je donnai une marque, le 15 novembre, sur un certain nombre d'exemplaires, à la septième paire de feuilles au-dessus des cotylédons, et la retrouvai le 11 mai 1895, de sorte que je pus compter les feuilles suivantes. La tige commençait entre la 18e et le 20e paire. Plus tard, dans le courant de l'été, je remarquai que la tige avait produit entre ce point et le capitule terminal encore 9—10 paires de feuilles [2]).

Le fait que la tige commençait déjà ici dès la 18—20e paire de feuilles, tandis que dans la culture normale la 15—17e paire de feuilles est suivie, dans les individus les plus avancés, de la spirale foliaire,

---

[1]) Voir pour la description détaillée *Annals of Botany*, sept. '99.

[2]) Une plante normale, c'est-à-dire germée au printemps, forme plus de trente paires de feuilles, ou du moins plus de 60 feuilles, avant de produire une tige.

explique au moins en partie pourquoi les tiges des exemplaires semés en septembre ne sont pas ou presque pas tordus l'été suivant.

3. *Chrysanthemum segetum.*

Le nombre des demi-fleurons du capitule chez cette plante est dans la règle de 13, il varie toutefois suivant la loi de QUETELET. Les plantes de cette espèce, cultivées dans les jardins, sont en général plus riches en demi-fleurons; elles donnent lieu à une courbe à deux sommets, situés respectivement sur 13 et 21. Par sélection, on isole de cette race mélangée deux races pures où les courbes des demi-fleurons n'ont qu'un sommet unique, les sommets respectifs étant de nouveau situés sur 13 et 21 [1]).

Pour étudier la variabilité du nombre de demi-fleurons par capitule, on a jusqu'ici, chez les Composées, tenu compte de tous les capitules disponibles indifféremment, sans avoir égard à la position des capitules sur la plante.

Il me paraît toutefois que cette position mérite également un examen attentif, et que les capitules différents par le nombre des demi-fleurons ne sont nullement distribués sans ordre sur la tige.

Chez le *Chrysanthemum segetum* la tige primaire se dresse verticalement et porte à son sommet un capitule que l'on peut considérer comme le capitule terminal ou primaire de la plante. J'ai à diverses reprises comparé le nombre des demi-fleurons sur ce capitule avec le nombre moyen des demi-fleurons sur les autres capitules de la plante; je trouvai que le capitule terminal est maintes fois spécialement favorisé sous le rapport. En effet, sur les plantes plus riches en demi-fleurons que la moyenne de la race à laquelle elles appartiennent, ce nombre est généralement plus grand dans le capitule terminal que dans la moyenne des autres capitules de la plante.

La tige principale du *Chrysanthemum segetum* porte des rameaux disposés en une double période; il y en a de très grands tout près de la base, auxquels en font suite de plus délicats, en une série d'abord ascendante, puis décroissante. Le degré de vigueur de ces rameaux se traduit tant par la longueur que par le nombre des ramifications. Les plus

---

[1]) *Ber. d. d. bot. Ges.*, Bd. XV, 1899, p. 84.

robustes de ces branches portent des ramifications de troisième ordre, et celles-ci assez souvent à leur tour des rameaux du quatrième et parfois même du cinquième ordre.

L'époque de la floraison des capitules ne suit pas parallèlement l'ordre des rameaux; cependant on verra d'ordinaire en juillet fleurir seulement le capitule terminal et les branches du deuxième ordre; en août et en septembre ces capitules sont flétris pour la plupart, et ce sont maintenant ceux du quatrième et du cinquième ordre qui sont éclos.

Or, en général, la variabilité diminue peu à peu dans le courant de l'été, en ce sens que chez les exemplaires types la courbe se resserre; mais partiellement aussi par ce que les exemplaires abnormaux vont peu à peu offrir des variations moins importantes.

Mes recherches sur cette question à mon avis très importante ne sont pas encore terminées; aussi me contenterai-je d'illustrer par quelques exemples la règle énoncée.

C'est en 1892 que je remarquai pour la première fois le resserrement de la courbe de variation sur les porte-graines de ma race à 13 demi-fleurons. La courbe en fut construite le 10 août de cette même année; elle était encore comprise à cette époque entre 11 et 21 demi-fleurons. Peu à peu ces limites se rapprochèrent, si bien que finalement les plus jeunes capitules n'avaient plus que 13 et 14 demi-fleurons [1]).

De même l'année suivante. Je construisis en juillet la courbe des demi-fleurons pour les porte-graines de la même race; le nombre oscillait dans 27 capitules entre 10 et 19. En août je répétai le dénombrement, et des 81 capitules 6 avaient 12 demi-fleurons, 65 en avaient 13 et les 10 capitules restants en avaient 14.

J'ai depuis pu faire chaque année des observations concordantes.

Je prendrai comme deuxième exemple les porte-graines de 1898, issus par sélection continue [2]) de la race mélangée ci-dessus nommée, cultivée dans mon jardin, et qui montrait une courbe à deux sommets: 13 et 21. Sur ces porte-graines, les capitules terminaux étaient en fleurs dans les premiers jours d'août; les capitules latéraux éclos le 1er septembre furent comptés ce même jour; ils étaient la plupart portés par

---

[1]) Voir *Arch. Néerl.*, T. 29, 1896, p. 278.

[2]) Ueber Curvenselection bei *Chrysanthemum segetum*, *Ber. d. d. bot. Ges.* Bd. 1899, p. 84.

des ramifications du 2e ou 3e ordre. Le 10 octobre et le 1e novembre ces dénombrements furent répétés sur les capitules alors en fleurs, en veillant à ce qu'en général le même capitule ne fut pas compté deux fois. Le 1er novembre fleurissaient surtout les rameaux du 3e et 4e ordre, et sur les parties supérieures de la tige, ceux du 5e ordre.

Je donne ci-dessous les nombres pour chacune de ces trois plantes séparément:

Plante *A* (5 d.)

Nombre des demi-fleurons:	18	19	20
Capitule terminal	—	—	—
Nombre de capitules 1 sept.	—	—	—
10 oct.	1	0	0
1 nov.	0	1	0

D. f.	21	22	23	24	25	26
C. t.	—	—	—	—	—	—
1 sept.	—	—	—	—	—	—
10 oct.	1	0	3	2	4	7
1 nov.	1	0	3	2	4	3

D. f.	27	28	29	30	31	32
C. t.	—	—	—	—	—	—
1 sept.	—	—	2	0	6	4
10 oct.	8	9	3	2	0	1
1 nov.	6	3	1	0	1	0

D. f.	33	34	35	36	37	38
C. t.	—	—	—	—	—	—
1 sept.	4	3	5	1	1	2
10 oct.	0	0	0	1	0	—
1 nov.	—	—	—	—	—	—

D. f.	39	40	43	45	48.
C. t.	—	—	—	—	1
1 sept.	0	2	1	1	0
10 oct.	—	—	—	—	—
1 nov.	—	—	—	—	—

Résumant :

Nombre de capitules		Méd.
Capit. term.	1	48
1 sept.	32	33
10 oct.	42	27
1 nov.	28	26.

Méd. est ici la moyenne déterminée suivant la méthode de Galton.

Plante *B* (11 d.)

Nombre des demi-fleurons		15	16	17
Capitule terminal		—	—	—
Nombre de capitules	1 sept.	—	—	—
„ „	10 oct.	—	1	2
„ „	1 nov.	2	1	0

D. f.	18	19	20	21	22	23	24
C. t.	—	—	—	—	—	—	—
1 sept.	—	—	—	—	—	—	1
10 oct.	0	3	3	4	4	2	3
1 nov.	2	2	4	4	3	3	1.

D. f.	25	26	27	28	29	30	31
C. t.	—	—	—	—	—	—	—
1 sept.	6	6	2	4	0	4	1
10 oct.	5	2	4	0	—	—	—
1 nov.	1	0	0	—	—	—	—

D. f.	32	33	34	35	36.
C. t.	—	—	—	1	—
1 sept.	3	4	3	1	1
10 oct.	—	—	—	—	—
1 nov.	—	—	—	—	—

Résumant :

Nombre de capitules		Méd.
Capit. term.	1	35
1 sept.	36	28
10 oct.	33	22
1 nov.	23	21.

Plante *C* (4 b.)

Nombre de demi-fleurons		18	19
Capitule terminal		—	—
Nombre de capitules	1 sept.	—	—
„ „	10 oct.	1	0
„ „	1 nov.	—	—

D. f.	20	21	22	23	24	25	26
C. t.	—	—	—	—	—	—	—
1 sept.	—	—	—	—	—	—	2
10 oct.	0	1	0	0	2	5	2
1 nov.	—	1	1	3	1	0	1

D. f.	27	28	29	30	31	32	33
C. t.	—	—	—	—	—	—	—
1 sept.	5	2	1	2	1	0	0
10 oct.	5	1	0	1			
1 nov.	0	1	0	—	—	—	—

D. f.	34	35	36.
C. t.	—	—	1
1 sept.	0	1	—
10 oct.	—	—	—
1 nov.	—	—	—

Résumant :

Nombre de capitules		Méd.
Capitule terminal	1	46
1 sept.	14	28
10 oct.	18	26
1 nov.	8	23.

Ces données numériques montrent assez clairement que dans le courant de l'été, à mesure que les rameaux entrant en floraison appartiennent à un ordre plus élevé, le nombre moyen des demi-fleurons par capitule diminue graduellement chez cette plante. Cette diminution se fait de plus d'une manière toute particulière. Elle suit la loi de LUDWIG, suivant laquelle les termes tant principaux qu'accessoires de la série de BRAUN et SCHIMPER constituent les sommets des courbes des demi-fleurons des Composées [1]). On observe qu'au cours de l'été ces sommets ne se déplacent plus graduellement, mais par sauts, en préférant les nombres 34, 26, 21 ou leurs voisins immédiats.

Le petit nombre des capitules que porte chaque plante fait que le trajet des courbes n'est pas encore très net, et que les sommets ne sont pas encore très fortement marqués. Cependant la forme générale est assez évidente pour qu'on puisse considérer les courbes comme à un seul sommet et symétriques et prendre pour le sommet la moyenne suivant GALTON, tout au moins dans les calculs. Je donne encore ci-dessous un aperçu général des valeurs trouvées, en négligeant les dates:

Moyennes (*M*) des tableaux précédents.

Nombres de BRAUN:	21	26 (= 5 + 8 + 13)	34 (13 + 21)	Capit. term.
Plante *A*	—	26; 27	33	48
„ *B*	21; 22	28	35	35
„ *C*	23	26; 28	—	46

On ne peut dans ces courtes séries d'observations attendre une coïncidence plus parfaite, d'autant plus que les divers ordres de ramification n'ont pas été rigoureusement distingués. On peut toutefois conclure avec certitude que chez les plantes, dont le nombre des demi-fleurons du capitule a été augmenté par la sélection, *ce nombre diminue dans les ordres de ramification successifs, en sautant à très peu près d'un des sommets à l'autre, suivant les lois de* QUETELET *et* de LUDWIG.

[1]) Voir F. LUDWIG, Ueber Variationscurven. *Bot. Centralbl.*, LXXV, 1898, et les auteurs cités en cet endroit.

Il faudra toutefois des observations plus détaillées et plus systématiques, avant que l'on soit en possession d'une connaissance exacte du phénomène ici esquissé.

4. *Cytisus candicans Attleyanus* (Pl. VIII).

Dans mon travail sur l'hérédité des symphyses j'ai rapporté une série d'observations sur la présence répétée d'ascidies dans certaines races que je cultive [1]. J'ai spécialement appelé l'attention sur un arbre généalogique du *Trifolium pratense quinquefolium*, et montré comment les ascidies se montrent dans telle génération et font défaut dans les autres, mais sont néanmoins si fréquentes que l'on ne peut douter de l'existence d'une cause commune. Cette raison ne peut être autre que la prédisposition héréditaire, qui dans ma race était plus développée que dans les autres familles du trèfle rouge.

Pour ce qui concerne en particulier les ascidies des Papilionacées, j'ai nommé encore quelques autres exemples (*Trifolium repens*, *Robinia Pseud-Acacia*, *Cytisus Laburnum*), où une ou plusieurs folioles de la feuille composée étaient métamorphosées en ascidies. Je remarquai chez le *Trifolium repens* que ces ascidies, très nombreuses, se montraient toujours exclusivement au printemps, sur les premières feuilles.

Ce phénomène indiquait déjà une certaine périodicité. Mais d'ordinaire les ascidies se rencontrent sur la même plante en nombre tellement restreint que l'on n'a pas l'occasion de faire des recherches relativement à leur périodicité. Même les ascidies du *Magnolia*, dont je rassemblai dans le cours de huit années, sur un groupe d'individus, plus de cent exemplaires, étaient trop peu nombreuses relativement au grand nombre de feuilles et de branches, pour révéler une loi quelconque relativement à leur distribution.

Un cas exceptionellement favorable à cet effet s'est produit dans mon jardin d'expériences au printemps de 1898. C'est la branche de *Cytisus candicans Attleyanus* représentée Pl. VIII. Je possédais un seul individu en pot de cet arbuste, que l'on cultive souvent pour son abondance en belles grappes jaunes, dans les serres froides des jardins botaniques. Une des branches inférieures de la tige, haute d'environ un

---

[1]) *Botan. Jaarb.* VII, 1895, pp. 169 et 179—180,

demi-mètre, portait un grand nombre d'ascidies. Je n'en trouvai pas ailleurs, malgré que la plante fût abondamment ramifiée et feuillue, et se montrât bien développée sous tous les rapports. Elle n'a d'ailleurs plus fourni d'ascidies depuis cette époque, et c'est en vain que j'en cherchai sur les autres exemplaires de la même espèce.

La branche figurée Pl. VIII portait huit ascidies, et leur distribution montra une relation si frappante avec la périodicité morphologique de la branche, que l'on ne peut douter qu'il y ait ici un rapport de causalité.

Dans le but de pouvoir plus aisément décrire cette période, j'ai numéroté toutes les feuilles de cette branche, en commençant par les deux feuilles inférieures, déjà tombées. On trouve alors des ascidies aux feuilles suivantes :

feuille 17, une ascidie incomplète,
„ 15, „ „ complète,
„ 10, deux ascidies complètes,
„ 9, une ascidie complète ; une foliole latérale fait défaut,
„ 8, une ascidie complète,
„ 7, „ „ incomplète.

On a donc, sur chaque groupe de 6 feuilles :

feuille	1—6	7—12	12—18	19—24
ascidies	0	6	1	0.

La production d'ascidies, d'abord = 0, a donc graduellement augmenté depuis les feuilles 7—10, et de nouveau diminué à partir des feuilles 10—11. Plus haut, il n'y a plus qu'une feuille isolée qui ait formé une ascidie.

Pour la perfection plus ou moins grande des ascidies, on peut faire une observation analogue; les ascidies de la feuille la plus basse et la plus élevée qui en aient produites sont moins parfaites que celles des feuilles 8—11.

Dans les petites figures de la Pl. VIII, ces ascidies sont représentées séparément, chacune munie du numéro de la feuille qui l'a produite.

La feuille 7 a transformé sa foliole terminale en un long cornet; dans la moitié inférieure les bords sont simplement soudés; dans la moitié

supérieure la feuille est de nouveau normale. La coupe *C* montre donc la cavité de l'ascidie, et est représentée séparément à côté de 7*a*. La fig. 7 *b* montre la même ascidie, vue de côté.

La feuille 8 montre la métamorphose de la foliole terminale en une très petite ascidie, longuement pétiolée; le pétiole est mince, filiforme, et ne présente pas d'articulation à sa base. Dans les petites figures accessoires la feuille est grossie $1\,^1/_2$ fois, mais l'ascidie cinq fois, afin de pouvoir donner une représentation plus nette de la structure. Les figs. 9 et 10 ont été dessinées d'une manière analogue.

Dans la fig. 9, la foliole terminale est à peu près égale à celle de la feuille 8; l'ascidie est un peu plus grande et plus ouverte. Une des deux folioles latérales fait défaut; elle n'est pas détachée, car l'insertion non plus n'est pas développée. On sait que parfois dans la formation des ascidies seul le pédoncule filiforme est développé, tandis qu'au sommet l'ascidie fait complètement défaut. Ce n'est alors qu'un plus haut degré de déformation dans la même série. Un pareil filament est parfois extrêmement mince, et pourrait facilement disparaître.

Dans la fig. 10 Pl. VIII, la foliole terminale et une des folioles latérales sont ascidiformes; les ascidies sont petites et insérées, sans articulation apparente, au sommet de pétioles très longs et minces.

La feuille 11 ressemble à peu près complètement à la feuille 8; elle n'a pas été représentée séparément, mais son chiffre a été inscrit à côté de la figure de la feuille 8.

La feuille 17 a une ascidie incomplète, mais d'une autre structure que la feuille 7. Ici la moitié inférieure de la feuille est normale, et la moitié supérieure ascidiforme. La coupe suivant *c* est donc celle d'une feuille ordinaire, ainsi que le montre encore une fois de plus la fig. 17*c*; la fig. 17*a* montre l'ascidie de face, la fig. 17*b* de côté.

Si nous représentons arbitrairement les ascidies incomplètes par $^1/_2$, et la foliole absente du n°. 9 par $(^1/_2)$, nous aurons la série suivante:

feuille n°.	1—6	7	8	9	10
ascidies:	0	$^1/_2$	1	$1 + (^1/_2)$	2
feuille n°.	11	12—16	17	18—24	
ascidies:	1	0	$^1/_2$	0.	

Ceci montre que, s'il était possible de mesurer réellement l'intensité

de la formation des ascidies, on arriverait probablement à construire une courbe de cette intensité. Cette courbe aurait la branche comme abscisse, et atteindrait son maximum sur l'ordonnée de la feuille 10.

Il serait important de comparer cette périodicité avec celle des autres propriétés de la même branche. Malheureusement ni les dimensions des feuilles, ni la longueur des entre-noeuds ne s'y prêtent. Les feuilles sont sur la plus grande partie de la branche très égales en dimensions; les entre-noeuds d'autre part varient trop irrégulièrement en longueur, et les différences sont encore ici trop petites. Seul le développement des bourgeons axillaires montre une périodicité bien nette. On ne trouve des rameaux qu'à l'aisselle des feuilles 3—6, et de telle manière que la feuille 6 supporte la branche latérale le mieux développée. En effet, cette branche, au moment où le rameau fut coupé, avait déjà 4 feuilles à folioles en partie dépliées, tandis que les ramuscules axillaires des feuilles 3—6 ne portaient chacun que 1—2 feuilles pareilles. A l'aisselle de la feuille 7, la feuille à ascidie la plus basse, le bourgeon était encore clos, et de même aux aisselles de toutes les feuilles supérieures.

Les rameaux latéraux atteignent donc leur maximum à la feuille 6, c'est-à-dire quatre feuilles plus bas que les ascidies.

Explication des planches.

Pl. VII.

Trifolium pratense quinquefolium.

Feuilles typiques et anormales de cette race provenant des cultures du jardin botanique d'Amsterdam.

Fig. 1. Feuille pennée, rare.

„ 2. Feuille à dix folioles, avec dédoublement terminal. Rare.

„ 3. Feuille à dédoublement terminal. Une des gaînes foliaires montre quatre stipules et deux groupes trilobés de folioles. Il y a de plus deux rameaux axillaires.

Fig. 4. Trèfle à cinq feuilles, feuille normale de la race.
„ 5. Trèfle à sept feuilles, feuille normale de la race.
„ 6. Trèfle à sept feuilles, avec fusion incomplète de la foliole terminale.
„ 7. Trèfle à sept feuilles, feuille de la même structure, mais plus profondément fendue.

Pl. VIII.

Cytisus candicans Attleyanus.

Rameau latéral d'un jeune exemplaire, avec ascidies aux feuilles 7—11 et 17. Ces ascidies un peu grossies dans les figures latérales, et figurées pour les feuilles 7 et 17 sur deux faces différentes et en coupe. Voir la description dans le texte, pp. 410—412.

SUR LE POINT DE SOLIDIFICATION DES CRISTAUX MIXTES DE DEUX SUBSTANCES

PAR

H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM.

Introduction.

Il n'avait pas encore été fait jusqu'ici d'étude un peu complète sur la solidification de mélanges liquides, quand elle est accompagnée de la formation de cristaux mixtes, ni sur la métamorphose des cristaux mixtes, quand l'un des constituants, ou les deux, peuvent par le refroidissement ultérieur se transformer en une autre modification.

J'ai donné en 1891 [1]) la déduction théorique des relations entre les cristaux mixtes et la solution aqueuse, pour tous les degrés de concentration. Cette déduction toutefois s'applique aux systèmes de *trois* substances, qui comprennent la plupart des cristaux mixtes de sels isomorphes.

Pour les systèmes de deux substances toutefois toute théorie faisait défaut jusqu'ici, qui permettait un coup d'œil d'ensemble sur les équilibres entre les cristaux mixtes et la substance en fusion.

La théorie des solutions solides de M. VAN 'T HOFF [2]) ne s'applique qu'aux solutions solides très diluées, et la plupart des recherches expérimentales qui ont été inspirées par cette théorie ne se sont occupées que de ces cas de très forte dilution.

Si quelquefois les recherches se sont étendues à une plus grande

---

[1]) *Zeitschr. f. physik. Chem.*, Bd. 8, p. 504.

[2]) *Zeitschr. f. physik. Chem.*, Bd. 5, p. 322.

partie du domaine des mélanges, il est rare que le rapport entre la concentration de la phase liquide et la phase solide ait été déterminée dans le domaine entier. On a bien moins réussi encore à en déduire des conclusions générales irréprochables.

Nos connaissances sur la métamorphose des cristaux mixtes sont encore bien plus incomplètes.

Je me propose à présent de donner pour l'équilibre entre cristaux mixtes et masse fondue comme pour la métamorphose des cristaux mixtes en d'autres modifications une déduction théorique, applicable à toutes les concentrations, et permettant d'embrasser le grand nombre des cas particuliers, qui sont susceptibles d'existence.

Je considérerai dans le présent travail l'équilibre entre les mélanges liquides de deux substances et leurs cristaux mixtes.

Nous prenons comme point de départ le principe d'équilibre de Gibbs: un système de substances se met en équilibre, à une pression déterminée, de telle manière que la fonction ζ soit un minimum.

Nous ferons usage ensuite, pour la déduction des conséquences, de la méthode graphique, employée par M. van Rijn van Alkemade pour envisager dans leur ensemble les équilibres entre solutions salines et phases solides [1]).

On représentera alors, dans les systèmes de deux substances, chaque phase par un point, déterminé par sa concentration et la valeur de ζ, pour les valeurs données de p et t. Nous supposerons pour p la pression atmosphérique ordinaire.

Je représenterai la concentration par le nombre des molécules du constituant A ou B sur 100 mol. $A + B$; ces valeurs seront portées sur l'axe des abscisses, les valeurs de ζ sur l'axe des ordonnées.

Les phases liquides qui ne donnent pas de mélange homogène, ne seront pas considérées. Dans le cas de miscibilité complète, les valeurs de ζ forment pour tous les liquides entre 0 et 100 % une courbe continue, qui tourne sa face convexe vers l'axe des abscisses, et rencontre les deux axes verticaux à leurs extrémités.

Si nous considérons à présent un cristal mixte comme étant aussi une phase homogène solide, nous pourrons également le représenter

[1]) *Zeitschr. f. physik. Chem.*, Bd. 11, p. 289.

pour des p et t donnés par un point exprimant sa composition et sa valeur ζ.

Pour les phases solides, nous aurons à considérer trois cas:

A. Les cristaux mixtes forment une série ininterrompue de 0 à 100 %.

B. Les deux substances ne sont pas miscibles en toute proportion; la série des mélanges offre une lacune.

C. Les deux substances donnent en se solidifiant des espèces de cristaux différentes.

---

§ 1. Les mélanges fondus se solidifient en une série continue de cristaux mixtes de même espèce.

Dans ce cas la courbe ζ sera également continue et convexe pour les cristaux mixtes; par suite comparable sous tous les rapports à la courbe des mélanges liquides. Il y a néanmoins trois types à considérer ici.

1er type.

Les points de solidification de tous les mélanges sont intermédiaires entre les points de solidification des deux constituants.

Supposons qu'au-dessus de la température de fusion du corps le plus difficilement fusible il n'y ait qu'un mélange liquide; et soit B le corps à point de fusion le plus élevé. Aux températures supérieures à ce point, comme il n'y a que la phase liquide qui puisse exister, il faut que la courbe ζ-solide soit située entièrement au-dessus de la courbe ζ-liquide. Au point de fusion de B les deux courbes ont en commun le point de contact avec l'axe vertical droit. S (solide) représente la courbe pour les cristaux mixtes, L celle pour la phase liquide (fig. 1, I).

Fig. 1.

La courbe S tout entière est encore située au-dessus de la courbe L;

seul le corps B pur peut encore coexister avec le même corps à l'état de fusion.

A une température encore un peu plus basse, des cristaux mixtes devraient pouvoir se former aux dépens de la masse fondue. Il faut pour cela qu'une portion de la courbe S soit descendue au-dessous de la courbe L. Les phases coëxistantes sont à présent données par les points de contact de la bitangente que l'on peut mener aux deux courbes. Soient a et b fig. 1, II, leurs valeurs d'abscisse. Les états stables à la température considérée seront alors:

Phases liquides de la composition A—a: la phase liquide a en proportion arbitraire en présence de la phase solide b, la composition totale pouvant naturellement varier entre a et b; des cristaux mixtes de la composition b—B.

A température encore plus basse, la courbe S descend toujours de plus en plus au-dessous de la courbe L, fig. 1, III. Toujours coëxiste une phase liquide avec une phase solide de concentration différente. La série des liquides stables devient toujours de plus en plus petite, tandis que celle des cristaux mixtes stables augmente.

Finalement au point de fusion de A, fig. 1, IV, il n'y a plus que le dernier point de la courbe L qui soit stable. Au-dessous de cette température la courbe ζ pour les phases solides est stable dans toute son étendue. Il n'existe que des cristaux mixtes en toute proportion.

Réunissant les valeurs d'abscisse des points de tangence, avec les températures correspondantes comme ordonnées, en une figure, on obtient une diagramme tel que 1, V [1]).

Tous les points situés au-dessus de la courbe supérieure dans ce plan CT représentent des phases liquides stables; tous les points situés audessous de la courbe inférieure, des cristaux mixtes stables. Les extrémités des horizontales entre les deux courbes expriment les phases solides et liquides coëxistantes. Un point d'une pareille horizontale

---

[1]) La fig. 1, V, pourrait s'obtenir aussi en réunissant les diverses figures 1, I—IV en une représentation dans l'espace; on les porterait à cet effet sur un axe des températures. Les courbes $c\zeta$ forment alors ensemble deux surfaces $c\zeta t$ qui se coupent. Les phases coëxistantes sont alors représentées par les points de contact d'un plan bitangent, qui se meut des hautes températures vers les basses sur les deux surfaces. La fig. 1, V s'obtient dans ce cas comme projection des deux tangentes du plan CT.

exprime un mélange des deux phases représentées par ses extrémités.

Le domaine entier des phases homogènes liquides ou solides sera représenté dans la figure 1 comme dans les suivantes à plan *CT*, par des verticales. En effet, l'homogénéité d'une phase liquide ou solide de composition déterminée persiste aussi longtemps que le point figuratif, exprimant sa composition à température donnée, peut se mouvoir dans le sens vertical, jusqu'à ce qu'il vienne rencontrer une des deux courbes.

La solidification d'une masse fondue *m* quelconque (fig. 2), quand on fait abstraction de tout retard, a lieu de la manière suivante. Elle débute à la température du point *n*; les premiers cristaux mixtes qui se séparent ont la composition *o*. Ceci modifie la teneur de la masse fondue; elle parcourt tous les points de *n* jusque *p*, tandis que les cristaux mixtes ont une composition qui parcourt successivement tous les points entre *o* et *q*. A la température de la droite *pq* la masse est finalement tout à fait solidifiée en des cristaux mixtes homogènes de même composition que la masse avait précédemment.

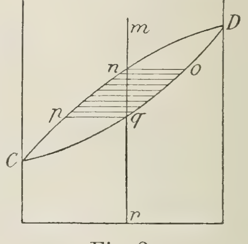


Fig. 2.

Inversément, la fusion de ces cristaux homogènes dans l'intervalle entre *q* et *n* serait accompagnée d'une modification constante de leur composition et de celle du liquide qui se forme.

Lors de la solidification et de la fusion des cristaux mixtes, une transformation doit s'accomplir dans leur composition. Mais cette transformation s'accomplit-elle réellement dans l'intervalle de température auquel s'étend le phénomène de cristallisation ou de fusion? C'est ce qu'il faudra examiner dans chaque cas particulier. Il n'est pas improbable que, si la différence entre les deux courbes est importante, la transformation ne sera pas toujours ni très complète ni très rapide.

Il en résultera que la solidification, p. ex., embrassera un plus grand intervalle de température. Quelque chose d'analogue, mais à un plus haut degré, aura lieu quand on enlève successivement les cristaux mixtes, à mesure qu'ils se séparent de la masse fondue. Ils sont alors en effet complètement protégés contre la transformation, et le liquide restant peut s'éloigner davantage de sa composition initiale.

Si l'on veut donc obtenir des cristaux mixtes homogènes, et déterminer exactement le trajet des deux courbes correspondantes, il sera

recommandable de ne laisser se séparer que fort peu de cristaux mixtes, à chaque température, d'une grande quantité de liquide.

Quant à la relation entre les compositions de la *masse en fusion coëxistante et des cristaux mixtes*, on peut la formuler comme suit.

La masse fondue offre en comparaison des cristaux mixtes une plus grande teneur en celui des constituants, donc l'addition abaisse la température de solidification.

Cela est aisément visible dans la fig. 1, V; ici la température de solidification s'abaisse constamment, suivant que la teneur en A augmente dans la masse en fusion, et cette dernière présente toujours une teneur plus grande en A que les cristaux mixtes coëxistants.

Il résulte encore de ces circonstances que, par cristallisation fractionnée répétée, les cristaux mixtes se rapprochent par leur composition de plus en plus de B; cependant la séparation de A et B n'est jamais complète, de même que l'on ne peut jamais par distillation fractionnée obtenir l'un des constituants à l'état complètement pur. Il y a notamment la plus grande analogie, chez les mélanges binaires, entre ce qui se passe dans le système vapeur-liquide et dans le système liquide-cristaux mixtes, à condition que l'on construise aussi pour le premier système le diagramme concentration-température (sous tension constante) [1].

La différence entre les deux courbes, et par conséquent aussi celle entre la concentration des mélanges solide et liquide, dépendra des cas particuliers. C'est ce qui s'est montré dans ces dernières années

---

[1]) Jusqu'ici, le diagramme cp (à température constante), était le plus usité dans le système vapeur-liquide. Ce diagramme se déduit très simplement par l'application du critérium de stabilité, comme l'a fait dans le temps Konowalow. Le diagramme CT (sous tension constante) peut toutefois se déduire tout aussi simplement (tant pour le système vapeur-liquide que pour le système liquide-cristaux mixtes). Il suffit d'appliquer la règle que, s'il y a soustraction de chaleur, la transformation entre deux phases en équilibre stable ne peut s'accomplir que de telle manière que la température, ou bien reste invariable, ou bien s'abaisse.

Si donc la courbe de solidification descend de B en A, il doit se former, quand il y a perte de chaleur, aux dépens de la masse fondue, des cristaux mixtes tels que la température de solidification s'abaisse, et que la masse devienne donc plus riche en A. Il faut pour cela que les cristaux mixtes soient plus riches en B que la masse fondue qui leur donne naissance.

pour le système vapeur-liquide. La différence est encore ici causée par la nature et l'importance des actions mutuelles des molécules des deux constituants, dans le mélange tant liquide que solide.

Jusqu'à présent toutefois, nos connaissances sont trop imparfaites pour arriver à une conclusion certaine.

Il est clair que nous ne pouvons rien déduire des lois des solutions diluées (liquides et solides) pour les concentrations moyennes. Même l'application de ces lois conduit-elle pour les faibles concentrations à des résultats divers au point de vue de la modification subie par la température de solidification de l'un des constituants, suivant qu'on admet une autre grandeur moléculaire pour le deuxième constituant dissous. Or cette dernière ne peut être déduite que des expériences. C'est pourquoi jusqu'ici la relation entre les portions terminales de la courbe de solidification n'a pu encore être déduite de ces lois [1]).

C'est donc un avantage qui n'est pas à mépriser, que par le raisonnement thermodynamique ci-dessus nous ayons pu, sans aucune hypothèse relativement à la structure moléculaire des mélanges solides, élucider les relations entre les courbes de solidification des mélanges liquides et la composition des solutions solides qui s'en déposent.

Ce raisonnement doit donc s'appliquer tout aussi bien aux solutions solides amorphes que cristallisées, et dans cette dernière catégorie, aussi bien aux cristaux mixtes isomorphes qu'à ceux de corps non-isomorphes.

Bien qu'on n'ait encore dans aucun cas jusqu'ici, chez une courbe de solidification continue, étudié la relation entre la teneur en masse fondue coëxistante (C_L) et cristaux mixtes (C_S), sur toute la longueur du trajet; cependant toutes les observations isolées, au voisinage des deux extrémités, sont d'accord avec la règle déduite ci-dessus. Cela ressort le plus nettement des exemples dans lesquels le point de solidification de l'une des substances est élevé par l'addition du second corps. On est en effet certain, dans des cas de cette nature, qu'un mélange solide s'est déposé; et d'après la règle précédente, il faut donc que $C_L < C_S$, quand la concentration se rapporte au constituant ajouté.

---

[1]) Voir l'exposé très ample de M. Bodländer, *Neues Jahrb. f. Mineralogie, Geologie und Paläontologie*: Beilage Bd.; Bd. 12, 1898, p. 52.

M. TAMMANN trouve la confirmation de cette règle [1]), chez les solutions de nombreux métaux dans le mercure. De même MM. HEYCOCK et NEVILLE [2]) trouvent chez *Cd-Ag*, où le point de fusion du *Cd* s'élève, que la teneur en *Ag* du mélange solide est plus grande que celle du mélange liquide.

M. VAN BIJLERT [3]) fit une découverte analogue quand il ajouta *Sb* à *Sn*; M. MYLIUS [4]) pour l'addition de *Fe* à *Zn*. On peut également ranger ici l'intéressant exemple de $Mg\,PtCy_4$ et H_2O [5]), puisque la teneur en sel des cristaux mixtes s'élève avec la température.

La même chose fut constatée aussi chez les mélanges organiques par M. GARELLI [6]).

Dans les cas où la température de solidification de l'un des constituants est abaissée par l'addition du second, on n'est pas absolument certain que des cristaux mixtes se déposeront, attendu qu'il y a aussi abaissement de température, quand le dissolvant se dépose à l'état pur. Il y a toutefois suffisamment d'exemples où ceci est démontré, et où l'on a même corrigé l'analyse des cristaux mixtes pour les eaux-mères incluses. Dans tous ces cas on a trouvé que l'on a $C_L > C_S$. Ainsi p. ex. chez l'iode et le thiophène dissous dans le benzol (M. BECKMANN [7]); le phénol dans le benzol et l'acide salicylique dans l'acide benzoïque (M. GARELLI [8]) et le benzol dans le phénol, la pyridine ou la pipéridine dans le benzol [9]), l'iodoforme dans le bromoforme [10]) (M. BRUNI).

Parmi les exemples cités, propres à vérifier la loi dont il s'agit, il y en a quelques-uns que se rapportent à des systèmes de deux constituants, où il est bien certain que la courbe de solidification n'est pas homogène, et ne s'étend pas davantage entre les points de solidification des constituants. Je les ai cependant cités également ici, attendu que nous verrons la loi, telle qu'elle est formulée p. 419, conserver aussi

[1]) *Zeitschr. f. physik. Chem.* Bd. 3, p. 445.
[2]) *Journ. Chem. Soc.*, vol. 61, p. 913.
[3]) *Zeitschr f. physik Chem.*, Bd. 8, p. 343.
[4]) *Ber. d. d. chem. Ges.* Bd. 28, p. 1506.
[5]) *Zeitschr. f. anorg. Chem.*, Bd. 15, g. 319.
[6]) *Gazz. chim. ital.*, vol. 2, 1894, p. 263.
[7]) *Zeitschr. f. physik. Chem.* Bd. 17, p. 107; Bd. 22, p. 609.
[8]) *ibid.* Bd. 21, p. 113.
[9]) *Gazz. chim. ital.*, vol. 1, 1898, pp. 249, 259.
[10]) *Atti Accad. dei Lincei*, vol. 7, 1898, p. 166.

pleine valeur pour un trajet différent de la courbe ou des courbes de solidification; pourvu qu'on ne l'applique qu'à une portion de la courbe située dans le voisinage immédiat du point considéré.

En vérité si nous considérons une portion isolée d'une courbe de solidification, il importe peu que nous rapportions la concentration à tel ou tel constituant, car si la courbe s'élève quand la concentration de l'un des constituants s'accroît, elle s'abaisse quand celle de l'autre diminue.

En considérant les courbes au voisinage de leurs extrémités, on n'a jusqu'ici jamais rapporté la concentration qu'à celui des constituants qui est ajouté en petite proportion. Dans le cas que je traite ici en première ligne, celui où il y a une courbe de solidification homogène, fig. 1, V, qui s'étend entre les points de solidification des deux constituants, cette méthode ne donnerait pas toutefois de représentation générale, car il faudrait en un certain endroit, vers le milieu, changer la concentration.

Dans ce cas particulier, on peut formuler la loi générale comme suit: *les cristaux mixtes sont toujours plus riches en celui des constituants le plus difficilement fusible, que la masse fondue avec laquelle ils peuvent être en équilibre.*

Des courbes continues, telles que la fig. 1, V, n'ont été rencontrées jusqu'ici que chez les mélanges isomorphes. Or chez ces mélanges M. Küster [1]) a réellement, dans la partie moyenne des courbes de solidification, trouvé que la loi ci-dessus se vérifie. Il est d'avis cependant que, dans le cas d'isomorphisme parfait, chaque mélange devrait fournir une masse solide homogène; et qu'il ne devrait donc pas y avoir de différence entre C_S et C_L. Ce cas se réaliserait, toujours d'après l'auteur, quand la courbe de solidification forme une droite, joignant les deux points de fusion.

Il s'est établi à ce sujet une controverse. M. Garelli [2]) a fait remarquer que si dans une substance on en dissout une autre isomorphe avec elle mais à point de fusion très bas, le point de solidification de la première devrait, d'après la loi de M Küster, être tellement abaissé que l'on viendrait en conflit avec les lois des solutions solides diluées.

---

1) *Zeitschr. f. physik. Chem.*, Bd. 8, p. 577.
2) *Gazz. chim. ital.*, vol. 2, 1894, p. 263.

M. KÜSTER tourne la difficulté en déclarant les lois en question inapplicables au cas des mélanges isomorphes, et M. BODLÄNDER [1]) se rallie à cette opinion, en refusant de considérer ces derniers comme mélanges solides. Contrairement à ces manières de voir, M. BRUNI [2]) observe récemment que, tout d'abord, il n'existe aucune raison théorique pour laquelle la courbe de solidification serait nécessairement une ligne droite; et il rappelle que d'après la règle des phases, tout ce qu'on peut affirmer, c'est que la courbe d'intersection doit être continue, quand la série des mélanges est continue. Il rappelle encore en second lieu le fait que, dans les exemples donnés par M. KÜSTER, comme dans ceux étudiés par M. GARELLI, on n'a trouvé que rarement une courbe de solidification représentée par une droite. Finalement l'auteur a démontré que dans un seul cas où il en est ainsi, celui de la naphtaline en présence de β-naphtol, il n'y a pas, contrairement à ce que rapporte M. KÜSTER, de solidification homogène. La cristallisation au contraire se prolonge sur un certain intervalle de température, et les cristaux mixtes sont donc plus riches en naphtol que la masse fondue.

La règle en question, relative au rapport entre C_S et S_L, se confirme donc également pour les mélanges isomorphes. Les recherches expérimentales sur les couples de sels isomorphes, qui feront suite au présent travail, rendront cette concordance encore plus manifeste [3]).

M. BRUNI [4]) a également tiré d'une formule de BECKMANN la même relation entre C_S et C_L, que j'ai trouvée ci-dessus. L'auteur en conclut très justement qu'il ne peut y avoir de solidification homogène que si le point de solidification d'un mélange ne change pas par l'addition

---

[1]) *loc. cit.*, p. 95.

[2]) *Rend. Accad. du Lincei*, 1898, vol. 2, p. 138. Comme M. BRUNI est arrivé, quoique par une autre voie, au même résultat que moi, je ferai remarquer que son travail a été présenté dans la séance du 4 sept. 1898 tandis que le mien fut présenté le 24 sept. 1898 à l'Académie d'Amsterdam; et que nos communications sont donc entièrement indépendantes l'une de l'autre.

[3]) Bien que ceci ait supprimé une difficulté que l'on faisait valoir contre l'hypothèse des cristaux mixtes isomorphes envisagés comme mélanges solides, d'autres objections, faites par M. BODLÄNDER, continuent à exister. Je ne puis les considérer toutes comme fondées, mais dans tous les cas les données existantes s'accordent assez mal avec les lois des solutions diluées. J'ai toutefois des scrupules analogues à ceux de M. VAN 'T HOFF (*Vorlesungen*, zweites Heft, p. 64) à l'égard de la simplicité de la discussion théorique de ces questions.

[4]) *Zeitschr. f. physik. Chem.*, Bd. 22, p. 612.

de l'un ou de l'autre des constituants. Dans le cas où la solidification est exprimée par une droite, cette condition ne peut donc être remplie que si les différences des points de fusion deviennent très petites. Mais comme la formule de BECKMANN s'appuie encore sur les lois des solutions solides, il est à désirer que l'on puisse arriver à une décision générale indépendante de cette formule. On arrive à ce désidératum par la considération de la fig. 1.

Si l'on demande en effet dans quelles conditions il peut y avoir égalité complète entre C_S et C_L chez tous les mélanges, on verra que les deux courbes ζ, pour le mélange liquide et le mélange solide, doivent coïncider. Il faut naturellement à cet effet qu'en premier lieu les points de fusion des deux constituants soient complètement identiques; car aussitôt que ces températures ne coïncident pas et qu'on choisit une température intermédiaire, l'origine de la courbe ζ pour le mélange solide doit être située, du côté de B au-dessous et du côté de A au-dessus de la courbe ζ pour le mélange liquide (quand B a le point de fusion le plus élevé).

Mais alors même que les deux points de fusion sont identiques, ne s'ensuit-il pas nécessairement que la courbe ζ pour la phase solide coïncide dans toute son étendue avec la courbe correspondante pour la phase liquide. Il est simplement plus probable que la différence entre les deux courbes, et par suite aussi la différence entre C_S et C_L diminue.

Théoriquement la coïncidence parfaite n'est probable que s'il y a égalité physique la plus complète entre les substances A et B, de manière que les états moléculaires des deux corps, dans les mélanges liquide et solide, soient tout à fait identiques, de même que leurs actions moléculaires mutuelles dans les deux phases, et dans tous les rapports de mélange. Un pareil cas ne pourra à mon avis se réaliser que chez les cristaux mixtes d'isomères optiques [1]). Je puis ajouter à présent que d'après des recherches en train dans mon laboratoire, un cas pareil se présente dans les mélanges d'oxime camphorique d et l.

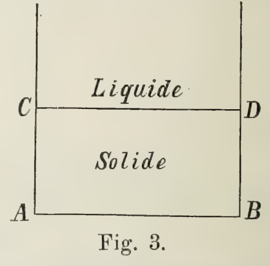


Fig. 3.

Ici les points de solidification de tous les mélanges sont réellement

[1]) Voir mon travail sur la solubilité et le point de fusion comme critériums des combinaisons racémiques, des cristaux mixtes et de conglomérats; ci-dessus, pp. 201 ssv.

les mêmes, la courbe est donc une horizontale, chaque mélange se solidifie en une masse homogène, et par suite les deux courbes fig. 1, V se fusionnent en une horizontale *CD* (fig. 3).

2e Type.

La courbe de solidification continue présente un maximum.

Nous avons supposé dans le premier cas qu'au-dessus du point de fusion du constituant *B* la courbe liquide ζ était complètement stable, et complètement instable au-dessous du point de fusion de *A*. Ceci ne peut avoir lieu que pour un certain degré de courbure des deux courbes; et l'on peut prévoir que pour une courbure différente il y aura déjà contact, quelque part entre les extrémités, avant que la température ne soit atteinte, à laquelle la tangence se fait au point terminal le plus élevé.

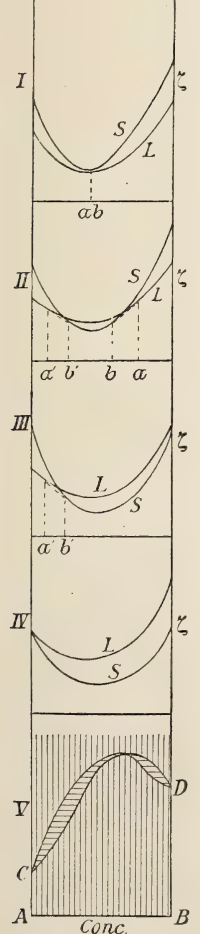


Fig. 4.

Ce cas est représenté dans la fig. 4, I. A une température un peu plus basse, mais encore supérieure au point de fusion *B*, une portion de la courbe ζ solide sera déjà devenu stable (fig. 4, II). Les deux courbes se coupent alors en deux points, et nous pouvons mener deux bitangentes, qui déterminent les concentrations des phases liquides et solides coëxistantes a_1 et b_1, ainsi que celles de la deuxième paire *a* et *b*. Il y a donc à cette température une série de mélanges liquides Aa_1, une série solide $b_1 b$ et une nouvelle série liquide aB.

La figure suivante, 4, III, se rapporte à la température de fusion *B*; la figure 4, IV, à la température de fusion *A*. La courbe ζ-solide est devenue à présent complètement stable.

Joignons les valeurs d'abscisses des points de tangence aux températures correspondantes; nous obtiendrons la fig. 4, V, qui donne une représentation complète des phénomènes susceptibles d'être observés lors de la solidification de tous les mélanges liquides ou la fusion de tous les cristaux mixtes. D'après ce que nous avons

remarqué à propos de la fig. 1, V, ces faits se laissent aisément déduire de la figure. Tout ce qu'il importe encore de relever, c'est qu'au point maximum de la courbe de solidification, on a $C_S = C_L$, de telle sorte qu'en ce point le mélange se solidifie en une substance homogène; à droite et à gauche de ce point le différence entre C_S et C_L augmente, puis diminue.

A toutes les autres températures, C_S n'est pas égal à C_L, mais à gauche du maximum la masse fondue est plus riche en A, à droite du maximum plus riche en B que les cristaux mixtes coexistants. Ceci concorde aussi avec la règle de la page 419, mais non avec celle de la pag. 422.

Il n'a pas été constaté jusqu'ici d'exemple certain, qui se laisse rapporter à ce type. Peut-être en est-il ainsi du système plomb, thallium. [1]).

3e type.

La courbe de solidification continue présente un minimum.

Ce troisième cas se réalise, quand la courbe ζ-liquide présente la courbure la plus considérable, de telle manière que la courbe ζ-solide n'est pas encore descendue entièrement au-dessous de la courbe ζ-liquide, quand il y a déjà eu contact aux deux extrémités.

La fig. 5, I représente l'état des choses au point de fusion de B, II celui à une température intermédiaire entre les points de fusion de B et A; III à une température un peu inférieure au point de fusion de A. L'extrémité de S est déjà située plus bas que celle de L, mais le milieu de la courbe S est encore situé au-dessus. Cela donne de nouveau deux bitangentes, et l'on a à cette température les états stables suivants: mélange solide Ab_1, mélange liquide $a'a$, mélange

Fig. 5.

[1]) Heycock, *Journ. Chem. Soc.* 1892. 911.

solide bB. La fig. IV représente l'état des choses à la température où les deux courbes se rencontrent. Au-dessous de cette température, la courbe S va occuper la position la plus basse, et la série des mélanges solides tout entière existe donc comme phase solide.

La fig. 5, V, représente de nouveau le diagramme Cl. Ici, au point minimum de la courbe de solidification on a $C_S = C_L$, à droite et à gauche de ce point la différence entre C_S et C_L doit d'abord augmenter, puis diminuer. Le sens de cette différence obéit de nouveau à la règle de la page 419, mais non à celle de la page 422.

On ne connaissait pas non plus jusqu'ici d'exemples bien constatés de ce type. M. Küster [1]) en a peut-être rencontré un dans le système: diacétylhydroquinone monochlorée et monobromée. M. Le Chatelier [2]) donne des courbes de solidification avec un minimum chez les couples de sels K_2SO_4—Na_2SO_4, Na_2SO_4—Na_2CO_3, K_2CO_3—Na_2CO_3; mais on n'est nullement certain d'avoir affaire ici à des séries de mélanges continues. Il est également possible que l'on trouve quelques exemples de ce cas en étudiant de plus près les systèmes où l'on a constaté l'existence d'un mélange solide, quand une substance à point de fusion plus élevé provoquait un abaissement du point de fusion dans une autre

---

[1]) *Zeitschr. f. physik. Chem.*, Bd. 8, p. 598. Les substances ne paraissent pas remarquablement stables. Le minimum était situé vers 50 %. Mais l'auteur dessine ici un passage discontinu sans raison réelle. Il trouve pour un point de la courbe du côté de la combinaison du Cl, $C_S = 43{,}7$ et $C_L = 46{,}0$ % de combinaison bromée. Ceci serait une confirmation de la règle susnommée. M. Küster s'étonne qu'il en soit ainsi, attendu que la combinaison bromée a un point de fusion plus élevé, et il veut attribuer la différence au pouvoir de cristallisation plus considérable de la combinaison du Cl. Mais à mon avis cela n'explique rien.

[2]) *Compt. rend.* T. 118, p. 350. M. Küster (*Zeitschr. f. physik. Chem.*, Bd. 15, p. 86) nie franchement l'isomorphisme de ces systèmes, d'abord parce que la courbe de solidification ne constitue pas une droite, et ensuite parce que les systèmes en question ne donnent pas, à température ordinaire, de cristaux mixtes aux dépens d'une solution acqueuse. Mais nous avons montré ci-dessus que la prétendue loi de M. Küster n'est rien moins que démontrée. Le travail qui fera suite au travail présent montrera à l'évidence que des phénomènes à température ordinaire on ne peut tirer de conclusions relatives aux relations à des températures bien plus élevées. On doit toutefois accorder que, comme M. Le Chatelier n'a pas isolé les cristallisations formées aux dépens de divers mélanges, et ne les a pas étudiées, la formation de cristaux mixtes et leur apparition en série continue ne sont pas démontrées.

substance à point de fusion plus bas. C'est ce qui a été observé chez les solutions de métacrésol dans le phénol, de thiophène, de phénol et d'iode dans le benzol, d'acide salicylique dans l'acide benzoïque et d'iodoforme dans le bromoforme. Il doit y avoir ici naturellement un point de solidification minimum, mais ce point pourrait également prendre naissance dans une série de mélanges non continue (voir le cas 5).

Il est évident (voir d'ailleurs p. 124), que la possibilité de l'existence d'une courbe avec un maximum ou un minimum augmente avec le rapprochement des points de fusion des deux constituants; ce qui s'est déjà montré dans les recherches sur les points d'ébullition ou les températures critiques de mélanges liquides. Il faut donc l'attendre surtout chez les cristaux mixtes d'isomères optiques [1]). Mais ce cas peut aussi se réaliser alors même qu'il y a une très grande différence entre les points de fusion, comme il a été prouvé récemment dans mon laboratoire dans une étude sur le système $Hg\,Br_2$—HgI_2, qui sera communiquée sous peu. C'est donc le premier exemple certain de ce cas.

Il importe encore de remarquer que les cas 2 et 3 montrent une concordance parfaite avec les cas d'équilibre binaire entre liquide et vapeur, où il prend naissance un mélange à température d'ébullition maximum ou minimum. Il y a aussi analogie complète entre les résultats de la distillation et de la cristallisation fractionnées. Si la courbe présente un maximum, la cristallisation fractionnée de chaque mélange (cristallisation partielle suivie de la fusion de la masse cristalline, puis d'une cristallisation partielle répétée) conduira finalement à des cristaux dont la composition correspond au maximum. Si la courbe offre un minimum, les cristaux mixtes se séparent graduellement en leurs constituants, et le produit final se rapproche de plus en plus de A ou B purs, suivant que le mélange initial était situé du côté A ou B du minimum.

La température doit être un maximum ou un minimum, dans le cas où les concentrations des deux phases sont égales. Cela a été déduit d'une manière tout à fait générale par Gibbs, abstraction faite de la nature du système biphasé. M. Bruni, peu de temps après ma communication préliminaire, a fait remarquer que cela doit aussi s'appliquer au système liquide en fusion et cristaux mixtes.

---

[1]) Voir mon travail dans le *Zeitschr. f. physik. Chem.* Bd. 28, p. 511.

§ 2. Les mélanges fondus se solidifient en une série ininterrompue de cristaux mixtes de même nature.

Nous avons admis dans les cas précédents qu'il se formait une série continue de mélanges à l'état solide; nous allons à présent considérer le cas où il s'y établit une lacune. Il est probable que, par analogie avec les mélanges liquides, qui ne sont pas stables en toute proportion, la courbe ζ a dans ce cas une forme telle que le représente la fig. 6, et telle qu'elle a été également admise par M. van Rijn van Alkemade [1]).

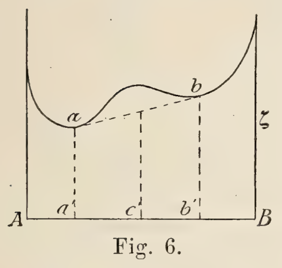


Fig. 6.

Les points de contact a, b de la bitangente déterminent alors les limites a', b', de la miscibilité à la température à laquelle s'applique la courbe ζ-solide. A cette température sont donc possibles: des cristaux mixtes de A—a' et b'—B. Tous les points entre a' et b' ne représentent pas de cristaux mixtes homogènes, mais des complexes des deux cristaux mixtes limites de teneur a' et b'. Si l'on représente la composition totale par c_1, les cristaux a_1 et b_1 sont représentés dans le complexe dans la proportion $b_1 c_1 : a_1 c_1$.

Pour déterminer le trajet de la courbe de solidification des mélanges liquides homogènes, quand la série des mélanges solides offre une lacune, il faudra considérer de nouveau le déplacement des deux courbes ζ pour les mélanges liquide et solide. Ceci montre que deux types principaux très différents sont possibles, que je vais décrire ci-dessous aux numéros 4 et 5.

4e type.

La série des mélanges à l'état solide offre une lacune, la courbe de solidification un point de transformation.

Nous commençons par considérer le cas, où à la température de fusion la plus élevée du corps B la courbe ζ-liquide tout entière est située au-dessous de la courbe ζ solide, mais a passé complètement au-

[1]) *Zeitschr. f. physik. Chem.*, Bd. 11, p. 324.

dessus de cette courbe au point de fusion le plus bas A. Nous admettons en outre que, grâce à la modification continue de forme que subissent les deux courbes quand la température s'abaisse, la courbe S se déplace à travers L vers le bas; de telle manière que les températures de solidification des mélanges successifs de B vers A sont situés de plus en plus bas. Ceci rapproche à bien des points de vue le cas 4 du cas 1.

Dans la fig. 7, par exemple, les parties I et II correspondent aux parties I et II de la fig. 1, qui représentent l'état des choses au point de fusion de B et à une température un peu plus basse. Nous avons ici les états stables suivants: mélange liquide Aa, mélange solide bB, a et b mélanges liquide et solide coexistants. Ceci dure aussi longtemps que la bitangente menée à la courbe S est située plus haut que la bitangente menée à la courbe L et la courbe S. Mais si le déplacement de la courbe S vers le bas continue, il doit arriver un moment où ces deux tangentes coïncident. Dans la fig. 7, III, ce fait est représenté en ce sens, que les deux points de tangence avec la courbe S sont situés du même côté de la courbe L. C'est dans ce cas seulement que la courbe de solidification peut descendre continuellement de B vers A [1]. Nous avons donc à cette température les mélanges liquides Aa, solides bB et a, en équilibre tant avec b qu'avec b_1. A température encore plus basse la bitangente menée à S descend au-dessous de celle que l'on pourrait mener à L et la portion stable de la courbe S tournée vers B. Mais à présent, dans le cas de la fig. 7, IV, il est devenu possible de mener une bitangente à L et à la portion stable de la courbe S tournée vers A; de sorte que nous avons à cette température les états stables suivants: mélanges liquides Aa, coëxistence de a liquide

Fig. 7.

[1]) Ceci résultera plus tard de la considération du cas 5.

avec b_2 solide, mélanges solides $b_2 b_1$, coëxistence de b_1 solide avec b solide, et mélanges solides bB.

Cet état de choses se prolonge jusqu'au point de solidification du constituant A, où disparait le dernier mélange liquide, fig. 7, V. A partir de ce point, il n'y a que deux séries de mélanges solides, Ab_1 et bB. Comme la courbe S, quand la température s'abaisse, modifie non seulement en général sa hauteur, mais peut encore subir d'autres changements de forme, les points de contact de la bitangente menée à S ne doivent pas toujours correspondre aux mêmes concentrations b_1 et b. Les compositions des mélanges coëxistants, entre lesquels il existe une lacune, peuvent donc se modifier davantage quand la température continue à s'abaisser. J'admets toujours dans ce qui suit qu'elles s'éloignent l'une de l'autre, que par suite il y a séparation à mesure que la température s'abaisse, ce qui implique à son tour que cette séparation se fait avec dégagement de chaleur. L'inverse peut naturellement se faire aussi des deux côtés ou d'un côté seulement.

La fig. 7, VI, donne le diagramme c, t, où sont rassemblés les états d'équilibre des températures successives.

On voit par là que ce cas est déjà bien plus compliqué que les trois précédents. Il mérite donc quelque attention.

Tous les points au-dessus des courbes CE et ED représentent des mélanges liquides. A côté des mélanges fondus de la courbe DE peuvent exister les mélanges solides appartenant à la courbe DG et situés sur la même ligne horizontale. Au-dessous de la température t du point de transformation E au contraire coexistent avec les mélanges fondus CE des cristaux mixtes CF. Aussi y a-t-il au point t un passage discontinu des cristaux mixtes G aux cristaux mixtes F, qui peuvent les uns et les autres coexister avec la masse fondue E.

La température t est une température de transformation. Le refroidissement produit la transformation suivante où les phases solides sont représentées par S, les phases liquides par L:

$$S_G + L_E \rightarrow S_F \qquad (1).$$

La courbe de solidification de la masse fondue n'est pas au contraire discontinue, mais offre en E un changement brusque de direction; en effet, la nature de la phase solide change, comme cela a lieu dans la courbe de solubilité d'un sel à la température où le sel solide subit une transformation quelconque. La différence de direction des deux courbes de fusion en E doit

être telle que CE se dirige plus vers la droite que ED. Ceci se laisse déduire thermodynamiquement du signe de la chaleur de transformation en t [1]), mais on peut le déduire également d'une manière très simple des phénomènes de sursaturation. Quand en effet on connaît la différence de direction, la courbe CE, prolongée au point E, entrerait dans le domaine compris entre ED et GD, correspondant à des solutions sursaturées par rapport aux cristaux mixtes stables de la courbe GD. Inversément la courbe DE passerait dans le domaine des solutions sursaturées par rapport à CF.

Les phénomènes qui s'accomplissent lors de la solidification d'un mélange fondu de composition déterminée méritent d'être considérés de plus près. Ce qui en a déjà été dit à propos de la fig. 2 est également applicable ici. Il y a aussi dans la fig. 7, VI, certains mélan-

---

[1]) Considérons un exemple spécial. Soit $E = 50$, $F = 60$, $G = 75$ % B, et soit Q_F la chaleur de dissolution théorique de S_F dans L_E par molécule; soit encore Q_G la chaleur correspondante pour S_G. Ces quantités de chaleur sont donc absorbées, quand 1 mol. de mélange solide est dissoute dans une quantité infiniment grande de la masse fondue L_E. Or on peut d'une part dissoudre 1 mol. S_F, d'autre part opérer d'abord la transformation à t^0 et dissoudre ensuite le S_G formé; le processus doit être thermiquement équivalent.

La transformation quantitative dans l'exemple cité est:

$$5 \text{ mol. } S_F = 3 \text{ mol. } L_E + 2 \text{ mol. } S_G.$$

Soit Q_t la chaleur de transformation ici en jeu. La chaleur de dissolution de 5 S_F doit donc être égale à Q_t plus la chaleur de dissolution de 3 L_E dans la même masse en fusion (cette chaleur est zéro), plus la chaleur de dissolution de 2 S_G. On a donc

$$5\, Q_F = Q_t + 2\, Q_G.$$

Or ces trois valeurs sont positives, et par conséquent $5\, Q_F > 2\, Q_G$. Quelle sera à présent la modification subie par le mélange fondu L_E quand il s'y dissout 5 S_F? Cela introduit dans la masse 2 mol. A et 3 mol. B, et cette masse se trouve donc augmentée de 4 mol. L_E et 1 mol. B. Par suite, 5 Q_F est la chaleur nécessaire pour augmenter, au moyen de cristaux mixtes S_F, une quantité infiniment grande L_E de 1 mol. B. Comme 2 S_G renferment 0,5 mol. A et 1,5 mol. B, ces 2 S_G apportent 1 mol. L_E et 1 mol. B; c'est-à-dire que 2 Q_G est la chaleur de dissolution, nécessaire pour augmenter L_E, au moyen de S_G, de 1 mol. B. Et comme $5\, Q_F > 2\, Q_G$, la chaleur de dissolution par molécule de A ajoutée, est plus grande quand cette addition s'est faite par dissolution de S_F au lieu de S_G. Il en résulte qu'à t^0 la teneur du mélange fondu en B augmente davantage quand il est en équilibre avec S_F que quand il l'est avec S_G.

ges, qui se solidifient en cristaux mixtes homogènes, comme cela a eu lieu dans tous les cas considérés ci-dessus.

A ces mélanges appartiennent tout d'abord ceux qui se rapportent à la courbe *CE*. Mais si cependant la courbe *FH* a la direction indiquée, et qu'on part des points situés dans le voisinage de *E*, on entre il est vrai, après solidification complète, dans le domaine *CFH* des cristaux mixtes homogènes. Toutefois la verticale le long de laquelle se meut le point figuratif, peut couper encore à basse température la droite *FH*; de sorte qu'il peut y avoir séparation des cristaux mixtes homogènes, et formation des deux cristaux limites, exprimés par des points de *FH* et *GK*. De même les mélanges liquides *Da* peuvent d'abord se solidifier en cristaux mixtes homogènes; plus tard les cristaux les plus riches en *A* passeront sur la courbe *GK*, et se décomposeront (fig. 8).

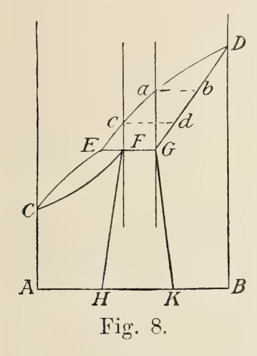


Fig. 8.

Il n'en est pas ainsi des mélanges *ac* et *cE*. Tous ces mélanges se solidifient graduellement quand on refroidit, en déposant les cristaux mixtes appartenant à la courbe *GD*, c'est-à-dire *bG* ou *dG*, comme on l'a vu à propos de la fig. 2. Cela dure ainsi jusqu'à ce que le mélange en fusion à $t°$ ait atteint le point *E*, et que les cristaux mixtes soient arrivés au point *G*. En ce moment, quand on continue de refroidir, commence la transformation de l'équation (1). Au point de vue quantitatif, S_G et L_E se transforment dans le rapport $\frac{EF}{FG}$. Si donc S_G domine, L_E disparaîtra complètement à $t°$, et il restera l'excès de S_G avec le S_F formé comme conglomérat solide. Si au contraire L_E domine, S_G disparaîtra et il restera $L_E + S_F$. Ces deux phases, à mesure que la température continue de s'abaisser, se transformeront suivant les courbes *EC* et *FC*, jusqu'à ce que le tout soit solidifié en cristaux mixtes homogènes. Il est clair que les mélanges liquides entre *a* et *c* se comportent comme il est dit en premier lieu, ceux entre *c* et *E* de la deuxième manière. Ces divers résultats se déduisent le plus simplement en considérant lesquels des domaines des phases homogènes ou des complexes hétérogènes sont successivement parcourus par la verticale, que l'on mène pour une composition déterminée des températures élevées aux basses températures.

Remarquons finalement qu'ici encore, aux relations entre C_S et C_L s'applique la règle donnée à la page 419; et comme les deux courbes de solidification montent constamment dans la même direction, la règle de la page 422 est également applicable.

On ne connaissait jusqu'il y a peu de temps pas d'exemple du type ici décrit. Un premier exemple en a été trouvé dans mon laboratoire dans le système $NaNO_3$—$AgNO_3$, qui sera sous peu décrit en détail.

D'ailleurs, il n'est pas exclu qu'on observe une combinaison du type 2 ou 3 avec 4, d'autant plus que pareille combinaison de deux types est déjà connue chez les complexes de phases liquides et gazeuses [1]).

Ce qu'on pourrait attendre le plus probablement, ce serait un minimum dans la courbe *CE*, un maximum dans la courbe *ED*.

5e type.

La série des mélanges à l'état solide offre une lacune; la courbe de solidification un point eutectique.

Le deuxième type principal possible, quand les cristaux mixtes ne forment pas de série continue, prend naissance quand la courbe ζ pour les mélanges solides *S* traverse d'une autre manière que dans la fig. 7 la courbe ζ pour les mélanges liquides *L*. Nous supposons ici qu'à la température *t* où les deux bitangentes dont il est question ci-dessus p. 430 coïncident, les points de contact avec la courbe *S* soient situés de part et d'autre du point de contact avec la courbe *L* (voir fig. 9, IV).

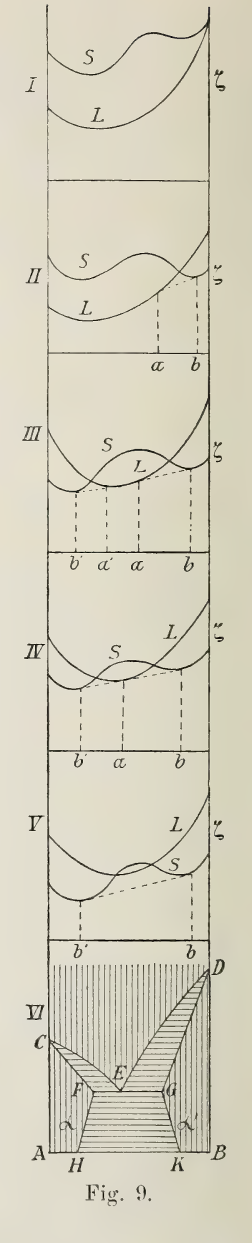


Fig. 9.

[1]) P. ex. dans le système HCl et H_2O.

Ce cas suppose donc que déjà aux températures supérieures à t la partie gauche de la courbe S est descendue graduellement au-dessous de la courbe L, si bien qu'à ces températures et déjà du côté gauche, une bitangente est possible aux courbes L et S, fig. 9, III, et qu'il pourrait donc coëxister un deuxième couple de phases [1]). Or le plus simple est de supposer que ceci commence déjà au point de fusion de la substance A, de manièe que la fig. 9, III, donne le type pour toutes les températures comprises entre ce point de fusion et t.

Au-dessus de ce point de fusion il ne coëxiste donc qu'un seule paire de phases du côté B. Les figs. I et II ne diffèrent donc pas en réalité des figs. 7, I et II.

Au-dessous de la température t (IV) les portions stables de la courbe S et leur tangente seront situées au-dessous de la courbe L, fig. 9, V. Aucun mélange liquide n'est donc plus stable; seuls les mélanges solides restent avec la lacune, variable en général avec la température.

La fig. 9, VI, donne de nouveau le diagramme c, t.

Les relations entre c_S et c_L suivent de nouveau la règle de la page 419, mais non celle de la p. 422, car à la courbe CE appartiennent des cristaux mixtes, plus riches en le constituant le plus fusible que le mélange fondu avec lequel ils coëxistent.

Quant aux phénomènes de solidification, ceux-ci sont un peu plus simples que dans le cas précédent. Tous les mélanges liquides dont la composition s'exprime par un point en dehors des points F et G, se solidifieront graduellement au-delà d'un certain intervalle de température pour donner finalement des cristaux mixtes homogènes. Au contraire, tous les mélanges dont les compositions sont comprises entre F et G, ne se solidifieront graduellement qu'au début. Tous les mélanges bE parcourent la courbe bE, tandis que les cristaux parcourent la courbe $b'G$. Le mélange fondu qui en résulte en E se solidifiera alors quand la température continue à s'abaisser, en un complexe de cristaux mixtes, de la composition F et G (fig. 10).

Il en est de même de l'autre côté des mélanges fondus compris entre a et E. Le point E est donc un point eutectique. Au-dessous de la

---

[1]) C'est précisément pourquoi, dans la position ici admise pour les points de contact des tangentes, le cas 4 n'est pas possible; ce cas réclame en effet que de part et d'autre de la température de transformation la courbe de solidification descende dans la même direction.

température eutectique tout mélange est donc solidifié, les mélanges les plus extérieures en cristaux mixtes homogènes, les moyens en un complexe des deux cristaux mixtes limites.

Quand la température continue à s'abaisser, ces limites peuvent se déplacer encore davantage; si comme dans la figure elles s'éloignent l'une de l'autre, les cristaux mixtes homogènes les plus rapprochés peuvent passer également dans le domaine où il y a séparation.

Fig. 10.

Le premier exemple complètement étudié du type 5 est celui que M. VAN EYK a observé dans mon laboratoire, chez le nitrate de potassium et le nitrate de thallium, et qui sera communiqué sous peu. Ce travail fut déjà présenté en 1888 comme thèse, et les résultats en furent communiqués à l'Académie d'Amsterdam dans sa séance du 4 janvier 1899.

Un peu plus tard parut le travail de M. HAMILTON CADY [1]) sur la naphtaline et l'acide monochloracétique, qui concorde dans tous les points avec les résultats de M. VAN EYK.

Il faut encore citer en outre le travail de M. DE VISSER sur les acides palmitique et stéarique. La courbe de solidification des mélanges de ces acides fut déjà donnée par l'auteur en 1895 [2]) mais sans que rien n'indiquât qu'il s'agissait ici de cristaux mixtes. Ce n'est que dans sa plus récente publication [3]) que l'auteur considère comme tels les phases solides, sans qu'il en donne cependant la preuve par l'analyse.

M. DE VISSER insiste spécialement sur le fait remarquable que la courbe de solidification montre du côté de l'acide stéarique, entre 49 et 50 % d'acide, une portion horizontale, et il montre que dans cette région le mélange liquide se solidifie en une masse homogène.

L'auteur pense que la courbe offre ici un point d'inflexion. Mais nous avons vu ci-dessus qu'il ne se forme de tangente horizontale à la courbe de solidification que si la courbe présente un maximum ou un minimum. Il pourrait donc sembler que l'on a ici une combinaison du

---

[1]) *Journ. Phys. Chemistry*, vol. 3, p. 127, mars 1897.

[2]) *Handel.* 5e *Nederl. Natuur- en Geneesk. Congres*, 1895, p. 125.

[3]) *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, T. 17, pp. 182 et 346, février et octobre 1898.

type 5 avec 2 ou 3. Or comme la courbe de l'acide stéarique descend de part et d'autre de la portion supposée horizontale, quand la teneur du mélange en acide palmitique s'élève, il faudrait alors qu'il apparaisse immédiatement à côté l'un de l'autre un minimum et un maximum. Ceci est assez peu probable.

Je me vois donc conduit à ce résultat, ou bien que la portion horizontale n'est qu'une partie assez peu inclinée d'une courbe graduellement descendante, ce qui peut expliquer aussi la solidification assez exactement homogène dans cette région; ou bien que nous avons ici un cas où ce ne sont pas les deux constituants qui se mélangent, mais où une combinaison des mêmes molécules [1]) se mélange d'une part en une masse homogène avec de l'acide stéarique, et forme d'autre part une série continue de mélanges avec l'acide palmitique.

D'autres exemples du type 5 n'ont pas été étudiés jusqu'ici. On pourrait en trouver peut-être quelques-uns parmi ces systèmes qui n'ont été que partiellement étudiés, et chez lesquels on a observé de part et d'autre une dépression du point de solidification. Le choix doit se borner aux types 3 et 5.

On se demandera à présent encore ceci. Comme le cas 4 présente quelque analogie avec le cas 1 et le cas 5 quelque analogie avec le cas 3, ne peut-il dans le cas où la série des mélanges est interrompue, s'observer encore un cas analogue au cas 2, c'est-à-dire avec une température maximum dans la courbe de solidification? Le maximum dans le cas 2 a pris naissance parce que la courbe ζ pour le mélange solide était plus fortement courbée que la courbe ζ pour les mélanges liquides. Or dans une série de mélanges offrant une lacune les cristaux mixtes stables sont représentés par les extrémités d'une *droite*. D'où il suit immédiatement que la courbe ζ pour les mélanges liquides est la plus fortement courbée, et qu'une tangence telle qu'elle conduise au maximum n'est pas réalisable dans le cas des mélanges en série interrompue. Ceci ressort également de la position des courbes S et L, qui en résulteraient.

---

[1]) M. de Visser remarque lui-même (*Handelingen* etc. p. 129) que le mélange à 50 % solidifié a d'autres propriétés que les constituants.

§ 3. Les mélanges en fusion donnent en se solidifiant deux formes cristallines.

Ce cas se rencontre quand les corps *A* et *B* cristallisent aux dépens de la masse fondue en deux formes cristallines différentes, et que par suite, il y a une différence ou bien dans les systèmes cristallins, ou bien dans les rapports des axes d'un même système, les substances étant donc dans ce dernier cas isodimorphes. Supposons, pour exprimer cette différence, que *A* soit dans l'état α, *B* dans l'état β quand ils se solidifient.

Les mélanges liquides du côté *A* déposeront donc des cristaux mixtes α, ceux du côté *B* des cristaux mixtes β. Tout mélange intermédiaire devra déposer les deux espèces simultanément. Or comme en général les concentrations d'un mélange liquide coëxistant en présence d'un mélange solide diffèrent, et que cette différence ne sera certainement pas la même dans les deux types, les concentrations des cristaux mixtes de type α et β, qui se séparent d'un mélange de composition moyenne, différeront également.

Il ne peut donc exister dans ce cas de série de mélanges continue, et ainsi se trouve confirmée une hypothèse de Retgers [1]), qu'il ne peut en être ainsi chez les cristaux isodimorphes.

Il y a en ce moment deux courbes ζ pour les deux espèces de cristaux mixtes, et les phénomènes de solidification doivent être déduits de la manière dont ces deux courbes, la température s'abaissant, vont traverser la courbe ζ pour les mélanges liquides. On remarquera d'abord que, comme les cristaux α ne se rencontrent que du côté *A*, ces cristaux seront moins stables du côté *B* et réciproquement. C'est pourquoi les courbes ζ pour les cristaux α et β, quand on les prolonge pour la série entière, doivent se couper.

Un peu au-dessous du point de fusion le plus élevé (*B*) les choses seront donc à peu près dans l'état indiqué fig. 11, I. Une portion seulement de la courbe S_β est encore descendue au-dessous de la courbe *L*. Nous aurons donc comme états stables les mélanges liquides *Aa* et les

1) Voir *Zeitschr. f. physik. Chem.*, Bd. 4. 1891, p. 626. M. Retgers a émis cette opinion pour les cristaux isodimorphes qui se séparent d'une solution aqueuse.

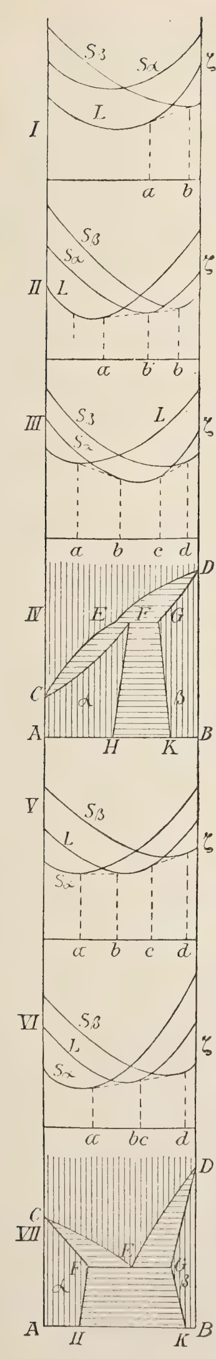


Fig. 11.

cristaux β bB. Du côté de A, la courbe S_β ne descendra jamais au-dessous de la courbe L; la courbe S_α n'en fera pas davantage du côté B. Au contraire, cette dernière courbe devra du côté A descendre au-dessous de la courbe L quand la température s'abaisse suffisamment.

Pour bien se rendre compte de la manière dont cela est possible, on devra songer que l'on peut toujours mener aux deux courbes S_α, S_β une tangente commune, exprimant les deux espèces de cristaux mixtes α et β qui peuvent coëxister. Or aussi longtemps que cette tangente est située au-dessus de la courbe L, ces cristaux limites ne peuvent encore exister en présence du mélange liquide. Du moment que cette tangente devient également tangente à la courbe L, la température où ce phénomène a lieu est atteint. Mais il dépendra ici encore de la manière dont cette tangence a lieu, quel trajet sera suivi par la courbe de solidification. Si cela a lieu de la manière indiquée fig. 11, II, cette température est encore située au-dessus du point de solidification de A_α. A température un peu plus basse, c'est le cas de la fig. 11, III, que l'on observe. L'état des choses est alors absolument semblable à celui de la fig. 7, L'analogie prend naissance par ce que la bitangente à S_α et S_β va toucher ces deux courbes du même côté du point de tangence avec L. On voit encore sans peine que, si l'on ne considère chaque fois que la portion stable des courbes S_α et S_β avec la tangente commune, les phénomènes sont absolument du même ordre que dans le cas où il n'y a qu'une seule courbe ζ pour la phase solide, mais où cette courbe a la forme qui s'observe quand il y a une lacune.

Bien que les deux cas soient donc essentiellement différents, ils conduisent cependant au même résultat, c'est-à-dire une figure de solidification du type 4, fig. 11, IV.

La seule différence entre cette figure et la fig. 7, VI, c'est qu'ici ce sont les domaines α et β qui coëxistent, dans l'autre cas les domaines α et α'.

Un cas analogue au type 5 est encore possible chez les cristaux mixtes isodimorphes. Il prend naissance de la même manière environ que dans le cas de la fig. 9, quand la bitangente à S_α et S_β, au moment où elle va rencontrer L, touche cette courbe en un point situé entre les deux autres points de tangence, ainsi que le montre la fig. 11, VI. A une température légèrement supérieure, cet état de choses est précédé d'un état tel que celui de la fig. 11, V. La figure de solidification prend alors la forme de la fig. 11, VII.

La solidification à l'état de cristaux mixtes isodimorphes se fait donc également suivant les types 4 et 5, les seuls possibles quand il y a une série continue de mélanges de la même espèce cristalline.

On peut toutefois se figurer aussi des types plus compliqués chez les cristaux isodimorphes, où la différence avec la catégorie susnommée se distinguerait très nettement. Il est en effet possible que l'une des deux courbes ζ pour S_α et S_β, ou bien les deux, auraient encore la forme de la fig. 6, de telle sorte que l'une ou l'autre forme cristalline présenteraient une lacune. Cela pourrait faire qu'outre la lacune au passage de α vers β, il y en ait une autre, et qu'ainsi prennent naissance les types tels que les figs. 12 et 13, cette deuxième lacune pouvant offrir de nou-

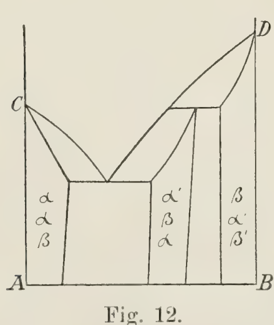



Fig. 12.

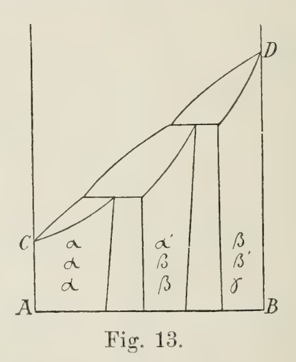


Fig. 13.

veau l'un des types IV ou V. Il ne serait même pas impossible que des figures pareilles prendraient naissance par ce que des mélanges de composition intermédiaire il se dépose une troisième espèce de cristaux, qui n'est stable lors de la solidification d'aucun des constituants. La possi-

bilité de cas pareils est déjà indiquée par les travaux de STORTENBEKER [1]) sur les types de cristaux qui peuvent se déposer de la solution chez les sulfates polymorphes.

Quand l'ordre de succession est $\alpha\beta\alpha'$ ou $\beta\alpha\beta'$, les constituants purs donnent donc en cristallisant la même espèce cristalline. Nous rangerons cependant les cas de cette nature dans le cas des mélanges isodimorphes, attendu que les mélanges fondus déposent deux espèces de cristaux.

Quand les complications ci-dessus font défaut, on pourra encore reconnaître la différence, chez les types 4 et 5, entre les séries cristallines isomorphes et isodimorphes, grâce aux transformations qui peuvent se faire dans les masses solidifiées. Cela sera traité dans le travail suivant.

---

§ 4. COMPARAISON DES DIVERS TYPES DE SOLIDIFICATION DES CRISTAUX MIXTES ENTRE EUX ET AVEC D'AUTRES TYPES DE SOLIDIFICATION.

Arrivés au point ou nous pourrons jeter un coup d'œil d'ensemble sur les types de solidification chez les cristaux mixtes, nous ferons bien de comparer leurs propriétés spéciales entre elles comme avec celles d'autres types de solidification.

Le type 1 ne se laisse pas confondre avec d'autres. C'est seulement dans une série continue de mélanges que l'on peut attendre une courbe de solidification continue, réunissant les points de solidification des deux constituants.

Le type 2 offre un maximum. Ce maximum pourrait encore être confondu avec le point de fusion d'une combinaison chimique. Les différences sont les suivantes :

1°. chez le type 2 il n'y a qu'une seule courbe de solidification; dans le cas opposé la courbe de solidification de la combinaison devrait rencontrer des deux côtés une des courbes des constituants;

---

[1]) *Zeitschr. f. physik. Chem.*, Bd. 17, 1895, p. 643 et 22, 1897, p. 60. Chez les sulfates de cuivre et de manganèse l'auteur soupçonne une série telle que $\alpha\beta\alpha'$, chez les sulfates de cuivre et de zinc il trouve la série $\alpha\beta\gamma$. Mais ici il vient encore s'ajouter une différence dans la teneur en eau.

2°. le mélange fondu qui se solidifie à la température maximum ne doit pas, dans le cas du type 2, correspondre à un rapport moléculaire simple;

3°. les mélanges des deux côtés du maximum déposent dans le cas du type 2 des cristaux mixtes, dont la composition s'écarte en sens opposé de celle qui existe au maximum même, tandis que dans l'autre cas c'est toujours la même combinaisen chimique qui se dépose;

4°. chaque mélange fondu dont la composition diffère du maximum, présente dans le cas du type 2 un autre point de solidification final, tandis que dans l'autre cas tous les mélanges de part et d'autre du maximum présentent leur point de solidification à la température où la courbe de la combinaison rencontre la courbe du constituant.

Le type 3 présente un minimum. Ce minimum pourraît être confondu: *a* avec le point minimum de la solidification de deux constituants d'un constituant avec une combinaison ou de deux combinaisons; *b* avec le point minimum du type 5.

Les différences sont les suivantes:

1°. C'est seulement chez le type 3 qu'il y a une courbe continue, offrant au point minimum une tangente horizontale. Dans les cas *a* et *b* le minimum est le point d'intersection de deux courbes, et il se peut donc que chacune de ces courbes puisse être prolongée d'un certaine distance au-dessous du minimum.

2°. chez le type 3 la masse en fusion donne au point minimum, après solidification, des cristaux mixtes homogènes; dans les cas *a* et *b* un conglomérat de deux espèces de cristaux.

3°. les mélanges fondus de part et d'autre du minimum déposent dans le cas du type 3 des cristaux mixtes dont la composition s'écarte en sens opposé de celle du mélange, mais qui se rapprochent les uns des autres dans le sens du minimum et coïncident en ce dernier point; dans le cas *b* au contraire la différence est le plus considérable au point minimum; dans le cas *a* se déposent de part et d'autre deux corps entièrement différents.

4°. Chaque mélange, de part et d'autre du minimum, offre un autre point de solidification, toujours plus élevé que le minimum; dans le cas *a* ces points coïncident tous avec le minimum, dans le cas *b* cela n'est vrai que pour les mélanges, dont la composition est intermédiaire entre celle des cristaux mixtes limites du point minimum.

Le type 4 pourrait être confondu avec un autre, caractérisé par la présence d'une combinaison avec température de transformation.

Même dans le cas le plus simple, où a lieu la transformation de la combinaison en l'un des constituants, il faut encore au moins une troisième courbe de solidification pour le deuxième constituant.

De plus, chez le type 4, une série de mélanges fondus est possible, tant du côté *A* que du côté *B*, avec des points de solidification différents. Les confusions possibles dans le cas du type 5, ont déjà été décrites à propos du type 3.

Nous n'avons pas tenu compte, dans cet aperçu général, des types de solidification qui prennent naissance, quand ce ne sont pas les deux constituants *A* et *B* qui donnent des cristaux mixtes mais un constituant avec une combinaison. Bien que l'existence de types pareils semble bien démontrée par les recherches de MM. Heycock et Neville [1]) ainsi que de M. Charpy [2]) sur les métaux, et par celles de M. Le Chatelier [3]) chez les sels, la question est encore à résoudre si dans des cas analogues une série de mélanges continue est jamais possible; et, s'il n'en est pas ainsi, si la combinaison se sépare à l'état pur de la masse en fusion, ou bien aussi comme cristaux mixtes.

Après tout ce qui a été décrit dans le présent travail, on n'aurait pas de peine à donner en détail les phénomènes de solidification pour ces divers cas particuliers.

Résumé.

Dans le présent travail ont été déterminés par voie théorique les types de solidification des mélanges fondus homogènes renfermant deux constituants, dont la solidification ne fournit que des cristaux mixtes.

Si la série des mélanges est continue à l'état solide trois types sont possibles:

1°. les points de solidification de tous les mélanges sont intermédiaires entre les points de solidification des constituants;

---

[1]) *Journ. Chem. Soc.*, vol. 71, p. 406.

[2]) *Compt. rend.*, T. 122, p. 672; T. 124, p. 957.

[3]) *Zeitschr, f. physik. Chem.* Bd. 22, 1897, p. 250.

2°. la courbe de solidification présente un maximum;

3°. la courbe de solidification présente un minimum;

Les mélanges, dont la solidification a lieu aux points maximum ou minimum, se solidifient en une masse homogène.

Si la série des mélanges est interrompue, deux types sont possibles:

4°. la courbe de solidification présente une brisure à une température de transformation, située entre les points de solidification des constituants.

5°. la courbe de solidification se compose de deux parties, qui s'étendent des points de solidification des constituants jusqu'à un point eutectique situé plus bas.

Quand les deux constituants se solidifient en diverses espèces de cristaux, seuls les types 4 et 5 sont possibles.

Chez tous ces types la règle suivante est applicable:

Le mélange à l'état de fusion offre, en comparaison des cristaux mixtes, une plus forte teneur en celui des constituants, dont l'addition abaisse la température de solidification.

La classification ci-dessus permet de donner un aperçu critique des phénomènes connus jusqu'ici sur ce domaine.

Amsterdam, août 1899.

SUR LES POINTS DE TRANSFORMATION CHEZ LES CRISTAUX MIXTES

PAR

H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM.

Dans le travail précédent ont été étudiés les types de solidification possibles dans les mélanges de deux constituants. Nous allons maintenant examiner les diverses transformations qu'ils peuvent subir.

Deux travaux seulement ont paru jusqu'à présent sur cette matière; celui de MM. Bellati et Lussana [1]) sur les cristaux mixtes de KNO_3 avec d'autres nitrates, et celui de M. Rothmund [2]) sur les cristaux mixtes de CCl_4 et CBr_4. Les deux mémoires ne s'occupent que des cristaux mixtes à très faible teneur en le deuxième constituant, et n'ont pas fourni d'aperçus généraux capables de faire embrasser le trajet des points de transformation pour le domaine entier des concentrations.

Avant de déduire théoriquement les types de transformation divers des cristaux mixtes, il faudra considérer en général la question de la transformation des phases solides de deux constituants.

Quand les deux constituants ne forment pas de cristaux mixtes, les mélanges fondus se solidifieront, soit en un conglomérat des deux constituants, soit en un conglomérat d'un constituant avec une combinaison, ou enfin en deux combinaisons.

Quand une de ces phases solides peut subir, au-dessous d'une température déterminée, une transformation en un autre état, celle-ci aura lieu également dans le conglomérat à la même température, indépendamment de la quantité de cette phase dans le conglomérat. En effet comme

---

[1]) Sul modo con cui varia la temperatura di transformatione del nitro. Venezia. 1891.

[2]) *Zeitschr. f. physik. Chem.*, Bd. 24, 1897, p. 705.

les deux phases solides coëxistent, la transformation de l'une est indépendante de l'existence de l'autre.

Cette espèce de transformations n'a donc guère d'importance théorique. C'est uniquement à un point de vue pratique que les études de transformations de cette nature dans les conglomérats solides peuvent offrir de l'intérêt; p. ex. chez les alliages, dont la structure et les propriétés techniques seront modifiés.

A cet intérêt purement pratique vient s'en joindre un théorique, quand les deux constituants du système forment des cristaux mixtes. Dans ce cas en effet les phénomènes sont si compliqués qu'il n'est guère étonnant de ne pas avoir trouvé de fil directeur dans les résultats des expériences pratiques.

Avant de passer à la déduction systématique, quelques mots d'abord sur certaines transformations des cristaux mixtes, que je ne me propose pas de traiter ici en détail.

1. *Passage d'une série continue à une série discontinue.*

De même qu'un mélange liquide peut se séparer à une température déterminée en deux couches, on peut se figurer un cas analogue dans un mélange solide. Quand donc les mélanges se sont solidifiés en une série continue, suivant les types 1,2 ou 3 (voir le travail précédent), il peut y avoir séparation à une plus basse température. Cela donnera naissance (fig. 1) à une courbe telle que *FEG*, dont les points situés sur une même horizontale représentent pour chaque température les limites de mélange, et qui offre en *E*, point de départ de la séparation, un maximum.

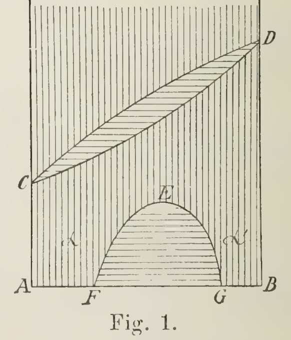


Fig. 1.

Inversément, si les mélanges s'étaient solidifiés en une série discontinue (types 4 ou 5), il pourrait prendre naissance à basse température une série homogène. Il faudrait à cet effet que dans les figs. 7 et 9 du travail précédent les courbes *FH* et *GK* se soient rencontrées, à basse température, en un point minimum.

Le passage à la série discontinue serait plus probable à température baissante qu'inversément, mais n'a pas encore été observé.

2. *Transformation entre cristaux mixtes et combinaison chimique.*

A propos de cette transformation, j'ai déjà récemment indiqué [1]) quel sera l'état des choses probable, quand, dans le cas le plus simple, les deux constituants sont deux antipodes optiques. Cette circonstance ne fait que produire une position symétrique des températures de transformation. Chez d'autres substances pareille transformation n'est pas encore connue avec certitude [2]).

Il ne reste plus que les transformations en cristaux mixtes, provoquées par ce que l'un des constituants, ou bien les deux, peuvent prendre naissance sous une ou plusieurs formes. La variété de ces formes, la diversité des manières dont elles peuvent se succéder, et les positions différentes de leurs points de transformation, rendent possibles un grand nombre de types. Je me bornerai au cas où il y a tout au plus une seule température de transformation pour chaque constituant; et j'admets ensuite que, si deux substances A et B forment dans un état α des cristaux mixtes et peuvent encore en outre exister dans l'état β, elles seront aussi plus ou moins miscibles dans ce dernier état. Ceci me paraît plus probable que l'hypothèse opposée, surtout chez les corps isomorphes, où, depuis les recherches de M. Retgers, l'existence d'isopolymorphisme a beaucoup gagné en probabilité.

---

§ 1. Les mélanges se solidifient d'abord en une série continue de cristaux mixtes.

Nous nous guiderons, pour classer les types de décomposition, sur la nature des cristaux qui prennent naissance les premiers aux dépens de la masse fondue. Comme cas le plus simple, nous commencerons par celui où les mélanges en fusion déposent une série continue de cristaux mixtes.

---

[1]) Voir ci-dessus, pp. 221 ssv.

[2]) Il faut probablement rapporter ici la transformation des cristaux mixtes de fer et de carbone (martensite) en carbure de fer (Fe_3C).

Type de transformation I. Les cristaux mixtes forment une série continue, aussi bien dans l'état α que dans l'état β.

Nous admettons d'abord que les deux constituants offrent un point de transformation.

Soient *CD* les courbes de solidification correspondantes, *E* et *F* les points de transformation des constituants.

On peut aisément déduire par voie théorique la transformation des cristaux mixtes α en β, quand comme dans la fig. 2, le point *F* est encore situé au-dessous du point *C*. Nous n'avons alors en effet pour une température intermédiaire que la série continue des cristaux mixtes α, pour lesquels on peut donner une courbe ζ continue. Comme nous avons admis que les mélanges β sont également continus, cela nous donne également une courbe continue. Or la marche de la métamorphose dépend à son tour de la manière dont les deux courbes ζ se traversent mutuellement; de sorte que la déduction théorique coïncidera dans tous les points avec celle qui a été donnée dans le travail précédent pour la solidification de mélanges homogènes en une série continue de cristaux mixtes α. Nous pourrons donc obtenir encore ici:

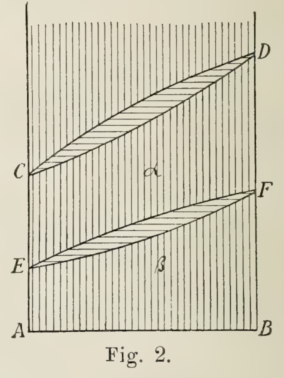


Fig. 2.

1°. Une courbe de transformation continue telle que *EF*, qui monte continuellement du point de transformation le plus bas au point le plus élevé; c'est l'analogue du type de solidification 1.

2°. Une courbe continue avec un maximum; l'analogue du type de solidification 2.

3°. Une courbe continue avec un minimum; l'analogue du type de solidification 3.

De même que la solidification dans le travail précédent ici la transformation d'un mélange s'étendra toujours sur un intervalle de température plus ou moins grand [1]*; à une température déterminée des cristaux mixtes α et β de diverse composition seront en équilibre (points terminaux sur une même horizontale).*

[1]) Le schéma fig. 2 du travail précédent est également applicable ici.

On trouvera de même que les cristaux α sont le plus riches en celui des constituants dont l'addition déprime la température de transformation. Au maximum et au minimum au contraire l'intervalle de température et la différence de concentration sont nuls.

Comme une courbe de solidification 1, 2 ou 3 peut se rencontrer combinée à l'une de ces trois formes de courbes de transformation, la fig. 2 ne donne qu'une des nombreuses combinaisons possibles, appartenant cependant toutes au type de transformation I.

La position relative des points E et F entre eux et à l'égard de C et D peut d'ailleurs varier considérablement. Ceci ne change rien à ce qui se passe quand on examine un mélange de concentration déterminée à température décroissante. Les cristaux mixtes homogènes α se rencontreront entre la courbe de solidification inférieure et la courbe de transformation supérieure. Au contraire, les relations des phénomènes entre eux seront modifiées quand le point F est situé plus haut que le point C. Tandis que dans tous les autres cas, à température constante, ne peuvent coëxister que le mélange en fusion et les cristaux α, ou bien les cristaux α et β, les deux complexes seront à présent possibles à la même température [1]). Ceci compliquerait p. ex. les phénomènes de solubilité à la même température.

On n'a pas jusqu'à présent étudié en détail les phénomènes de transformation de cristaux mixtes homogènes appartenant à ce type. Il est probable qu'on en trouvera plusieurs chez les cristaux mixtes d'antipodes optiques. On étudie en ce moment dans mon laboratoire le cas de l'oxime camphorique, où les courbes CD prennent la forme d'une droite,

---

[1]) Aussi la déduction théorique au moyen du déplacement des courbes ζ est-elle moins simple dans ce cas. Les courbes pour le liquide, α et β solides, se coupent à présent deux à deux. Il n'est toutefois pas nécessaire de nous arrêter à ceci, attendu que les choses sont faciles à comprendre, du moment qu'en fait remonter les deux courbes inférieures.

Je ferai encore observer ce qui suit. On pourrait prolonger ce déplacement vers le haut, jusqu'à ce que la courbe supérieure EF vienne en contact avec la courbe inférieure CD. Il en résulterait qu'au milieu les cristaux α ne seraient plus susceptibles d'existence, et que les mélanges intermédiaires déposeraient aussitôt des cristaux β. Mais alors l'exemple considéré sortirait de la catégorie présente, et passerait au nombre des cas traités au § 3 (solidification isodimorphe).

la courbe de transformation au contraire celle d'une courbe présentant un minimum [1]).

Ia. Un seul des constituants a un point de transformation; *A* p. ex. ne se rencontre qu'à l'état *α*, *B* a un point de transformation *F*.

Quand des cristaux mixtes sont possibles dans l'état *β*, on peut naturellement se figurer l'existence de *A* aussi sous la forme *β*; mais comme au-dessous de *C* on ne trouve plus que la forme *α*, la forme *β* de *A* doit être métastable. Cela veut dire que la courbe *ζ* pour *β* solide est toujours située, du côté de *A*, au-dessus de la courbe *α*. Du côté de *B* au contraire, elle doit, à partir de la température *F*, être située au-dessous de la courbe *α*. C'est pourquoi les courbes *α* et *β* doivent se couper au-dessous de cette température.

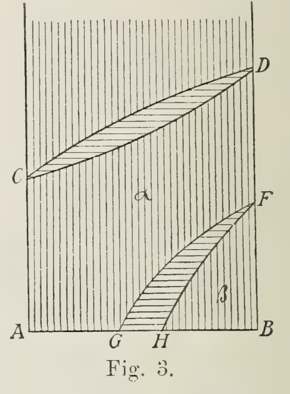


Fig. 3.

Il en résulte un état de choses tel que le représente la fig. 3, c'est-à-dire deux courbes de transformation *FG* et *FH*, qui se dirigent à partir de *F* vers les températures inférieures et, tout au moins au début, vers les concentrations supérieures à *A*. Or ceci ne doit pas nécessairement continuer, puisque les deux courbes ne se dirigent pas finalement vers le côté *A*. Il n'y a donc pas en réalité de série entière de cristaux mixtes *β*; mais comme il n'y a pas de séparation des constituants dans la série *β*, ce type se range cependant ici. Si un point de transformation de *A* était situé très bas, les courbes *FG* et *HF* se dirigeraient finalement vers l'axe *A*. Mais il sera sans doute impossible, dans la plupart des cas, de trancher ce point avec certitude.

Le premier exemple de ce type a été étudié dans mon laboratoire sur le système $HgBr_2 + HgI_2$. Seulement la courbe de solidification présente dans cet exemple un minimum. La communication en suivra sous peu.

Il est probable qu'à ce type appartient également le système $AgCl + AgI$.

[1]) *Zittingsverslagen der Kon. Akad. van Wetenschappen*, 24 juin 1899.

Type de transformation II. Les cristaux mixtes forment dans l'état α une série continue, dans l'état β une série discontinue.

De la même manière qu'au § 2 du travail précédent les lois générales de formation des cristaux mixtes en série discontinue, ont été déduites d'une série continue de mélanges en fusion, nous pourrons opérer de même ici pour étudier la transformation de cristaux mixtes homogènes α en cristaux β, non miscibles en toute proportion.

Nous obtiendrons donc pour cette transformation des types analogues aux types 4 et 5 de solidification. L'ensemble des phénomènes peut donc prendre l'aspect des figs. 4 ou 5.

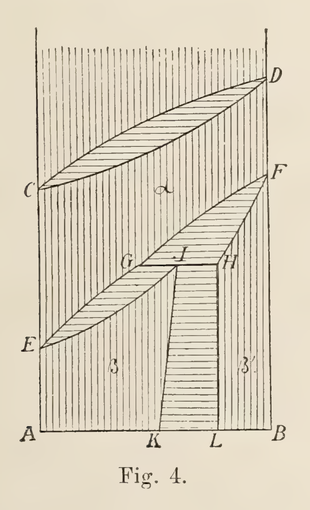


Fig. 4.

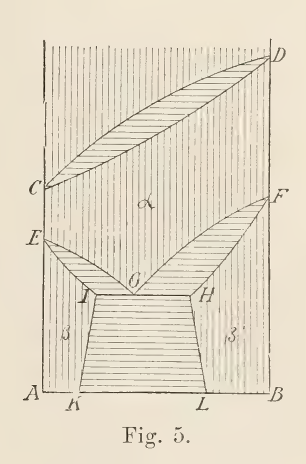


Fig. 5.

Dans ces figures, j'ai admis pour simplifier le type de solidification I (mais on pourrait prendre tout aussi bien 2 ou 3). Nous aurons donc dans le domaine au-dessus de *CD* les mélanges fondus, dans le domaine *CDFGE* des cristaux mixtes homogènes α, dans le domaine *AEIK* des cristaux mixtes homogènes β, dans le domaine *LHFB* des cristaux mixtes homogènes β', dans le domaine *GFHI* des complexes de cristaux mixtes α et β', dans le domaine *EGI* des complexes de cristaux mixtes α et β, dans le domaine *KIHL* des complexes de cristaux mixtes β et β'. La signification de cette figure, d'après ce qui a été dit dans le travail précédent, est donc facile à saisir.

Il n'y a qu'un seul point qui mérite une mention spéciale, c'est la signification de la température particulière des points *GIH*. On trouve

aisément par analogie avec les phénomènes de solidification, que dans la fig. 4 le refroidissement amène la transformation suivante:

$$\alpha_G + \beta'_H \rightarrow \beta_I,$$

et dans la fig. 5

$$\alpha_G \rightarrow \beta_I + \beta'_H.$$

Cela fait que la température correspondante dans la fig. 4 est une température de transformation pour β_I; dans la fig. 5 pour α_G. Nous pourrons donc bien rencontrer également chez les cristaux mixtes une température de transformation déterminée, ce qui concorde avec le fait que nous ne disposons qu'à présent du nombre des phases nécessaire à un point de transformation, savoir *trois* phases, pour les systèmes de deux constituants sous pression constante. Toutes les températures de transformation étudiées jusqu'ici étaient telles que deux phases solides y coëxistaient avec une solution. Ici nous avons trois phases solides.

Des températures de transformation pareilles se rencontreront en quantité chez beaucoup des types suivants.

Aucun exemple du type de transformation II n'a été complètement étudié jusqu'ici. Je crois cependant qu'à ce type appartiendra le système azoxyanisol (A) et azoxyphénétol (B) CE et DF sont dans ce cas les intervalles de température, dans lesquels existent les cristaux dits liquides (fliessende krystalle). Les auteurs qui se sont occupés de ces substances nomment généralement C et D des points de transformation et E et F des points de solidification. Si toutefois aux cristaux liquides revient réellement le caractère cristallin, il vaut beaucoup mieux renverser ces dénominations. Or M. SCHENCK a montré [1]) que le point de solidification C de l'azoxyanisol est élevé par l'azoxyphénétol, et que ces deux corps se mélangent bien dans l'état α (cristaux liquides). Il est donc fort probable qu'il y a entre les deux corps une série de mélanges continue, dont la formation aux dépens des substances fondues est représentée par les deux courbes CD.

D'autre part l'auteur a récemment montré [2]) que le point de trans-

[1]) *Zeitschr. f. physik. Chem.*, Bd. 25, 1898, p. 350.
[2]) *Ibid.*, Bd. 29, 1899, p. 551.

formation de l'azoxyanisol en cristaux solides (E) s'abaisse par l'addition d'azoxyphénétol. Or comme le point de transformation de ce dernier corps (F) est bien plus élevé, seule la fig. 5 peut représenter l'image de la transformation. Il importe peu que la miscibilité dans l'état β soit forte ou faible. Il faudrait des recherches plus étendues pour éclairrir ce qui se passe réellement ici.

IIa. On pourrait, dans la fig. 4, se représenter le cas où le constituant A n'a pas de point de transformation. Les courbes GE et IE n'atteindraient alors jamais l'axe A.

---

§ 2. Les mélanges se solidifient d'abord en une série discontinue de cristaux mixtes.

Ici encore il y a deux types principaux à distinguer, suivant que la série des mélanges, dans le deuxième état, est continue ou discontinue.

Type de transformation III. Les cristaux mixtes forment dans l'état α une série discontinue, dans l'état β une série continue.

D'après le § 2 du travail précédent la solidification du mélange se fait d'après les types 4 ou 5 (figs. 6 et 7). Dans l'un comme dans l'autre

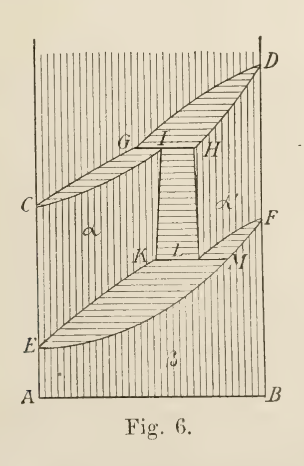


Fig. 6.

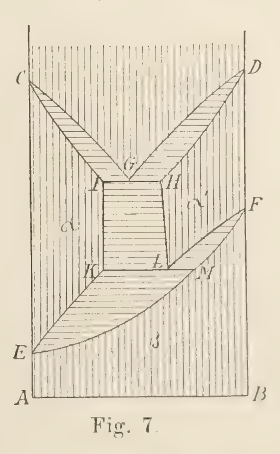


Fig. 7.

cas, quand tout s'est solidifié, nous avons alors du côté A une série de cristaux mixtes homogènes α; du côté B une série de cristaux mixtes

homogènes α', et dans les concentrations moyennes des complexes de cristaux mixtes limites α et α'. Comme les concentrations moyennes ne donnent donc pas de cristaux homogènes il faut que la transformation en une série β continue montre quelque discontinuité. Cela se démontre le plus aisément au moyen des courbes ζ. Les choses sont dans l'état le plus simple, quand le point de transformation F le plus élevé est encore situé un peu plus bas que le point le plus inférieur des courbes de solidification. Un peu au-dessus du point F la fig. 8, I, donne donc la représentation des courbes ζ pour les cristaux mixtes. La courbe β est située le plus haut.

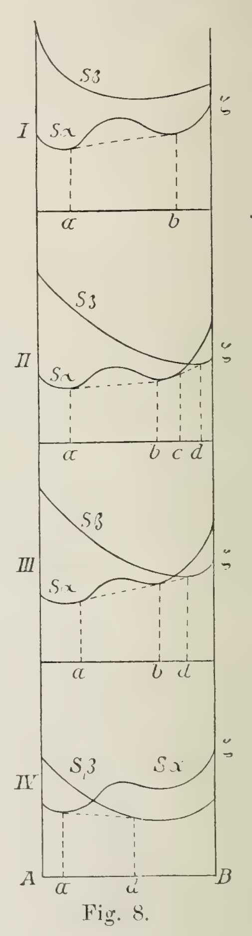


Fig. 8.

Au point F les deux courbes doivent se rencontrer sur l'axe B. Un peu au-dessous de F, on trouve le cas de la fig. 8, II, de telle sorte que l'on a maintenant des cristaux mixtes α (Aa), α_1 (bc) et β (dB). A température encore un peu plus basse la tangente à la courbe β coïncidera avec la bitangente à la courbe α, fig. 8, III. La température baissant toujours, le point de tangence se trouve à la gauche de la courbe α (fig. 8, IV); il n'y a donc que des cristaux mixtes α (Aa) et β (dB). La température continuant encore à s'abaisser, les points a et d se déplacent vers la gauche, jusqu'à ce qu'enfin à la température du point E la courbe β tout entière a passé au-dessous de la courbe α, et qu'il n'y a donc plus que les cristaux mixtes β qui soient stables en toute proportion.

Les résultats totaux, employés à donner une représentation CT, donnent l'image de la transformation, telle qu'elle est représentée dans les figs. 6 et 7. Les courbes EM et FM passent au point M l'une dans l'autre, mais avec une brisure [1].

[1] La formation d'une série continue de mélanges solides, aux dépens d'une série discontinue de mélanges fondus, serait tout à fait analogue au cas ici considéré; cette formation n'a pas été traitée dans le travail précédent.

Je ne connais pas jusqu'à présent de systèmes de deux substances, qui puissent montrer ce type de transformation. Je crois qu'il se rencontrera assez rarement, attendu que le mélange complet doit avoir lieu ici dans la modification existant à basse température, et qu'une basse température semble être nuisible au mélange à l'état solide.

IIIa. De même que dans le premier type de transformation, il reste encore à considérer le cas où l'un des constituants ne possède pas de température de transformation. Cela veut dire, dans le cas de la fig. 8, que la courbe β reste toujours au-dessus de la courbe α du côté de A. C'est pourquoi à basse température les cristaux α et β continuent à coexister. Cela fait entre autres qu'au lieu de la fig. 7 nous obtenons la fig. 9. On a admis que dans la série β il n'y a pas de séparation des cristaux; la portion réalisable de la série β pourrait cependant être très faible, quand aux basses températures les courbes KN et MO s'éloignent l'une de l'autre.

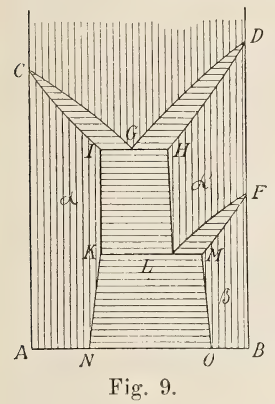


Fig. 9.

On connaît des exemples de ce type dans les systèmes KNO_3 + $NaNO_3$ et $AgNO_3$ + $NaNO_3$, qui feront sous peu l'objet de communications spéciales.

Type de transformation IV. Les cristaux mixtes forment dans l'état α comme dans l'état β une série discontinue.

Comme à présent la deuxième série des mélanges est également discontinue, ce type est encore plus compliqué que le précédent, et permet un nombre encore plus grand de variations.

La série discontinue α peut être également issue ici tout aussi bien du type de solidification 4 que du type 5. Comme il a été montré à propos du type de transformation II, la transformation des cristaux mixtes α en β peut avoir lieu aussi suivant ces deux mêmes types. La différence des types de transformation II avec le type actuel réside donc en ceci que des températures les plus élevées nous passons déjà avec une série discontinue α dans le domaine de transformation.

La forme de la figure résultante dépend de la manière dont le domaine de séparation des cristaux α modifie les types de transformation, indiqués dans les figures par 4 et 5.

Cela peut de nouveau se déduire du déplacement de la courbe ζ pour les cristaux β à l'égard de la courbe ζ pour les cristaux α. D'après ce que nous avons déjà vu à propos de la fig. 8, les divers cas possibles sont faciles à indiquer.

La différence avec la fig. 8 consiste en ce qu'à présent la courbe β présente également une portion concave du côté de l'axe C, de même que la courbe α. Commençons par admettre que le type de transformation corresponde en général à celui de la fig. 4, c'est-à-dire que le point de transformation du constituant B soit situé le plus haut, le constituant A le plus bas. La courbe β, la température s'abaissant, doit donc descendre au-dessous de la courbe α, en se déplaçant du côté B vers le côté A. La question principale, c'est de savoir quel est l'état des choses au moment où la courbe β va rencontrer le domaine de séparation des cristaux α; c'est-à-dire de quelle manière la bitangente à la courbe α ira toucher la courbe β. Or cette tangence peut avoir lieu soit à droite soit à gauche de sa portion instable. Dans le premier cas la bitangente à la courbe β aura déjà été stable auparavant; dans le deuxième elle ne devient stable que plus tard. De là résultent les figures

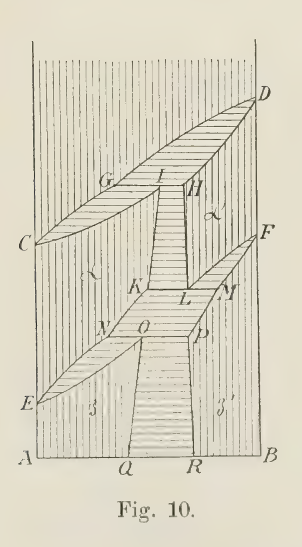


Fig. 10.

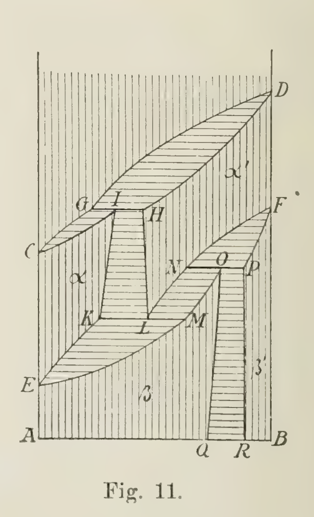


Fig. 11.

de transformation, représentées dans les figs. 10 et 11, dans lesquelles on voit en même temps la solidification d'après le type 4.

On pourrait formuler la différence le plus simplement comme suit:

la transformation, qui s'accomplit en général suivant la fig. 4, va rencontrer le domaine de séparation des cristaux α, dans la fig. 10 sur la courbe supérieure (GF), dans la fig. 11 sur la courbe inférieure EG.

On pourrait encore poser la question, si cette coïncidence ne pourrait avoir lieu précisément au point d'intersection des deux courbes, c'est-à-dire au point d'origine de la séparation dans la série β. Il faudrait alors que les bitangentes aux courbes α et β coïncident. Mais il en résulterait alors qu'à la même température on rencontre simultanément un grand nombre de cristaux mixtes: α, α', β, β', c'est-à-dire quatre phases de deux constituants à une pression donnée. Or ceci est impossible en vertu de la règle des phases.

Nous considérons en second lieu le cas où le type de transformation correspond dans son allure générale avec celui de la fig. 5, où par suite les points de transformation des deux constituants sont abaissés par l'addition du deuxième. Ici la déduction graphique du potentiel peut également montrer que les bitangentes à la courbe α vont toucher tout aussi bien la portion droite que la portion gauche stable de la courbe β. Mais cela ne fait ici guère de différence, attendu que la bitangente à la courbe β sera toujours la dernière à devenir stable, ce qui provient de ce que, à cause de l'abaissement du point de transformation du côté de A comme de celui de B, la portion moyenne de la courbe β, ici sa bitangente, passera en dernier lieu au-dessous de la courbe α.

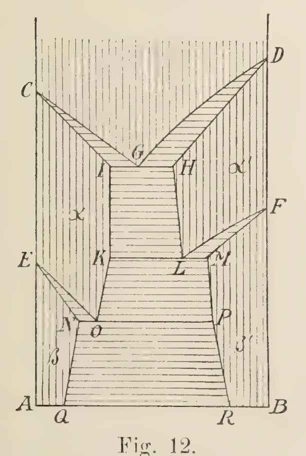


Fig. 12.

La fig. 12 représente le cas où le domaine de la séparation de α va rencontrer du coté de B celui des phénomènes de transformation. Dans cette figure, le type 5 a été admis comme type de solidification.

Toute espèce de modifications sont naturellement rendues possibles par ce que dans les figs. 10 à 12 les types de solidification varient, et que les différences entre les points de fusion et de solidification des constituants augmentent ou diminuent.

Un seul exemple du type IV a été étudié jusqu'ici: $KNO_3 + TlNO_3$; il fera l'objet d'une communication ultérieure.

IVa. Le cas où l'un des constituants ne possède pas de température de transformation, peut se réaliser dans les conditions des figs. 10 et

11, surtout la première. Les courbes *NE* et *OE* n'atteindraient jamais dans ce cas l'axe *A*.

---

§ 3 Les mélanges se solidifient directement en des cristaux de deux espèces.

Nous obtenons donc dans ce cas aux dépens des mélanges en fusion une série de cristaux isodimorphes, qui doit nécessairement offrir une lacune, tandis que la solidification, d'après le § 3 du travail précédent, ne peut avoir lieu que suivant le type de solidification 4 ou 5. En déduisant ces types, nous ne nous étions pas préoccupés de la question, comment les formes cristallines α et β se succèdent chez les deux constituants; il suffisait d'admettre qu'au voisinage de la courbe de solidification ce seraient d'un côté les cristaux α qui seraient stables, d'autre côté les cristaux β.

Si nous nous proposons maintenant de poursuivre la transformation des cristaux α en cristaux β, nous devons faire une supposition relativement à la succession mentionnée, attendu que la position des courbes ζ est déterminée par là pour les modifications α et β.

Il est impossible jusqu'à présent de donner un aperçu général de la succession chez les substances, qui cristallisent isodimorphiquement de mélanges en fusion. Chez les sels, qui ont été les mieux étudiés, il ne semble pas arriver que l'ordre de succession soit inverse chez l'un des constituants de ce qu'il est chez l'autre. Nous ne considérerons donc pas ce cas, qui offre d'ailleurs des difficultés.

Les choses sont moins compliquées, quand du côté où les cristaux β se forment dès le début, le refroidissement ne fait pas apparaître de cristaux α. Cela veut dire que les cristaux α sont toujours métastables de ce côté. Nous avons donc dans ce cas d'un côté successivement des cristaux α et β, de l'autre seulement des cristaux β [1]). Il en résulte

[1]) Il est clair que des transformations ultérieures seraient encore possibles par l'apparition de modifications γ et autres. Mais celles-ci ne seront pas considérées, parce qu'on peut les rapporter à un des types déjà traités.

deux types de transformation, suivant que, cette transformation accomplie, on voit prendre naissance une série β continue ou discontinue.

Type de transformation V. Les cristaux mixtes isodimorphes se transforment en une série continue de cristaux mixtes β.

Les phénomènes tels qu'ils sont chez ce type peuvent aisément être déterminés quand on part de ce qui a été dit à propos de la fig. 11 dans le précédent travail, où j'ai théoriquement traité la solidification des cristaux mixtes isodimorphes.

Prenons le cas où la courbe de solidification s'abaisse continuellement du point de solidification le plus élevé au point le plus bas, et supposons le point de transformation de A_α en A_β quelque part au-dessous de C, en E. Comme à la température $t°$ le mélange fondu G est accompagné de cristaux mixtes α (point I) et β (point II), ces deux points sont nécessairement aussi deux points des courbes de transformation.

Dans la fig. 11, II (travail précédent) a été représentée la position des courbes ζ pour cette température. Le refroidissement faisait alors (fig. 11, III) se séparer les points de contact de la bitangente aux courbes L et α, avant ceux de la bitangente aux courbes α et β. Les deux premiers se déplaçaient toujours davantage vers l'axe A, les autres restaient toujours entre les axes, attendu que nous n'avions pas admis de transformation des cristaux mixtes α en β. Mais si le point de transformation de A_α en A_β est situé en E, cela voudra dire que ces derniers points se déplacent également vers l'axe A, pour l'atteindre au point E. C'est pourquoi la fig. 13 donne le résultat obtenu [1]. Le domaine des cristaux mixtes α est limité par les courbes CI et EI, EI et EII sont les courbes de transformation pour ces cristaux; au-dessous de EII et IID est située la série continue β.

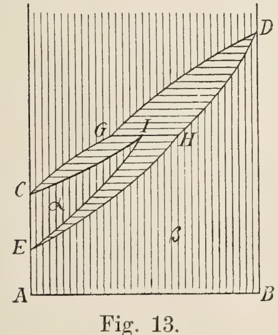


Fig. 13.

Si le point de transformation, au lieu d'être en A, se trouvait en B, il pourrait avoir des positions très diverses relativement aux tempéra-

[1]) Nous laisserons au lecteur le soin de tirer les conclusions de cette figure ainsi que des suivantes, pour en déduire les phénomènes de solidification et de transformation.

tures C et D. Il prendrait alors naissance les figs. 14 et 15, qui diffèrent sous certains rapports de la fig. 13. Ces figures se laisseraient encore aisément construire au moyen des courbes ζ.

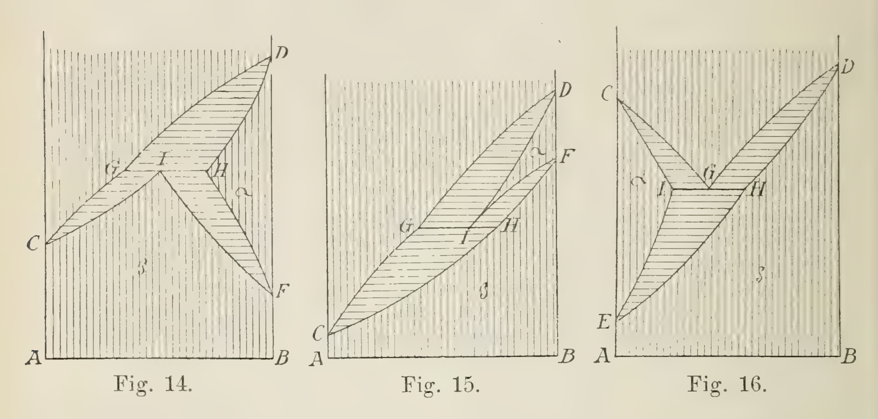


Fig. 14. Fig. 15. Fig. 16.

On peut de même, partant de la fig. 11, VI, du travail précédent, determiner ce qui arrive quand la solidification des mélanges en cristaux mixtes α et β donne deux courbes, qui se rejoignent en un point eutectique. Dans ce cas le point de transformation de A_α en A_β doit être situé plus bas que cette température minimum [1]); on trouverait sinon que la série β ne pourrait être ininterrompue. La fig. 16 donne la représentation graphique de ces faits; elle reste telle qu'elle est dans l'ensemble, quand au lieu du constituant A c'est le constituant B qui présente un point de transformation.

Il n'a pas jusqu'ici été étudié d'exemples appartenant à une des formes de ce type. Le système $NH_4\,NO_3 + KNO_3$ ou $TlNO_3$ appartient peut-être à l'un de ces types. On l'étudie dans mon laboratoire.

Type de transformation VI. Les cristaux mixtes isodimorphes se transforment en une série discontinue de cristaux mixtes β.

On voit aisément d'après les développements qui précèdent comment l'apparition d'une lacune dans la série β doit produire une transition discontinue dans l'une des deux courbes inférieures de transformation des figures 13 à 16. Chacune de ces figures pourra ainsi donner lieu à deux autres.

[1]) A moins que la courbe de transformation n'offre un minimum.

J'ai représenté ici, dans la fig. 17, le tracé que l'on peut déduire de la fig. 13 quand la séparation dans la série β se manifeste dans la plus basse des courbes inférieures; dans la fig. 18, déduite de la fig. 16, ce qui arrive quand la décomposition se produit dans la plus élevée des courbes inférieures. Les autres figures sont faciles à construire.

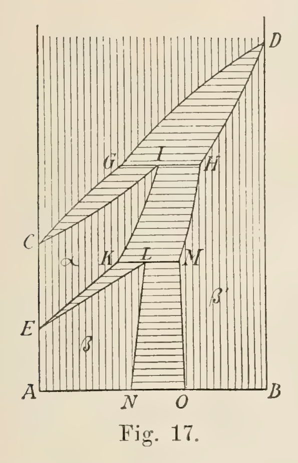


Fig. 17.

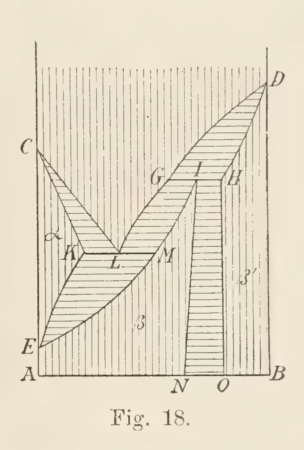


Fig. 18.

Dans ces figures, déduites des figs. 13—16, on remarque de part et d'autre de la lacune dans les cristaux mixtes β une courbe de transformation inclinée dans le même sens. L'autre cas est illustré par une couple d'exemples dans les figs. 19 et 20. Peut-être un premier cas appartenant

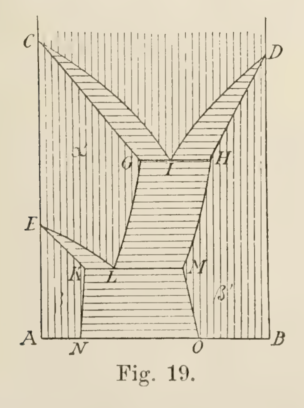


Fig. 19.

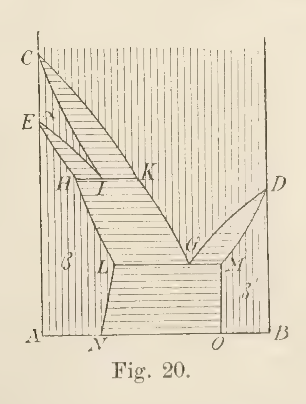


Fig. 20.

à ce type de transformation, tel que le représente la fig. 20, est-il réalisé chez l'azoxyanisol (A) et la benzophénone (B). Les points C, E, D, sont respectivement 134°, 116,8° et 48°; α est le domaine des cristaux

liquides. J'ai admis que même dans l'état solide des cristaux β il y aurait quelque mélange, bien qu'avec une lacune. D'après les recherches les plus récentes de M. SCHENCK [1]) la température des points HIK correspond à 114,9°, et K correspond à une concentration de 4,2 % de benzophénone. Le fait réclame confirmation.

Types de transformation VII et VIII.

On a toujours admis, dans la déduction des types possibles V et VI, d'après lesquels pourrait s'opérer la transformation des cristaux mixtes isodimorphes en isomorphes, que la série α, dans les limites où elle existait, était continue. Si cette série, si elle pouvait se former sans obstacle, serait réellement tout à fait continue ou non, voilà ce que l'on pouvait négliger, parce qu'une lacune éventuelle tombait dans tous les cas en dehors du domaine observable.

Les phénomènes de transformation se compliquent encore davantage, quand les cristaux α offrent déjà une lacune lors de la solidification. La solidification sans transformation s'opère dans des cas pareils d'après un des schémas des figs. 12 et 13 du travail précédent. Or comme l'ordre de succession des cristaux mixtes peut être ou $\alpha\beta\alpha'$ ou $\alpha\alpha'\beta$, il en résulte de nouveau une grande diversité dans les types de transformation possibles, que l'on pourrait grouper sous les numéros VII ou VIII, suivant que la série β serait continue ou discontinue [1]). Je me dispenserai de

[1]) Voir *Zeitschr. f. physik. Chem.*, Bd. 29, 1899, p. 548. M. SCHENCK voit dans ses expériences un premier exemple de transformation par voie expérimentale, des deux espèces d'isomérie physique, énantiotropie et monotropie. Je considère toutefois ceci comme une manière de voir trompeuse, attendu qu'elle détourne l'attention du fait qu'il s'agit de modifications provoquées par un deuxième constituant dans les transformations du premier. Ce que l'auteur croit avoir trouvé n'était pas neuf en principe, car déjà SCHWARZ a montré comment des solutions de NH_4NO_3, on peut suivant la concentration obtenir les diverses modifications. Seule la découverte est inédite, que cela s'applique aussi aux cristaux liquides et solides de l'azoxyanisol, et que par suite — contrairement au NH_4NO_3, puisque à présent le deuxième constituant fait partie de la phase solide — le dépôt de l'azoxyanisol de sa solution dans la benzophénone a lieu à *une autre* température que la transformation à l'état pur.

[1]) Une partie de ces types se réalise, quand, dans les divers cas appartenant aux types I à IV, on fait se confondre les phénomènes de solidification et de transformation par un déplacement approprié des courbes. Aussitôt que la jonction s'est faite, le schéma a subi une modification telle qu'aux dépens des mélanges en fusion se déposent également des cristaux β. Les phénomènes n'appartiennent donc plus aux § 1 et 2, mais au § 3.

m'appesantir là-dessus à présent, attendu que la plupart des schémas sont très compliqués, et qu'on n'a pas jusqu'ici étudié de phénomènes qui pourraient servir à rendre les choses plus claires

---

Résumé.

J'ai fait dans ce travail une première tentative de déduire par voie théorique les phénomènes de transformation des cristaux mixtes d'un état α en un état β. J'ai considéré le domaine entier des concentrations, et les phénomènes de solidification possibles.

J'ai distingué divers types, suivant que la série α et la série β sont chacune à part ou ensemble continues ou discontinues, et suivant que la solidification ne fait apparaître qu'une des deux formes ou bien les deux.

Amsterdam, août 1899.

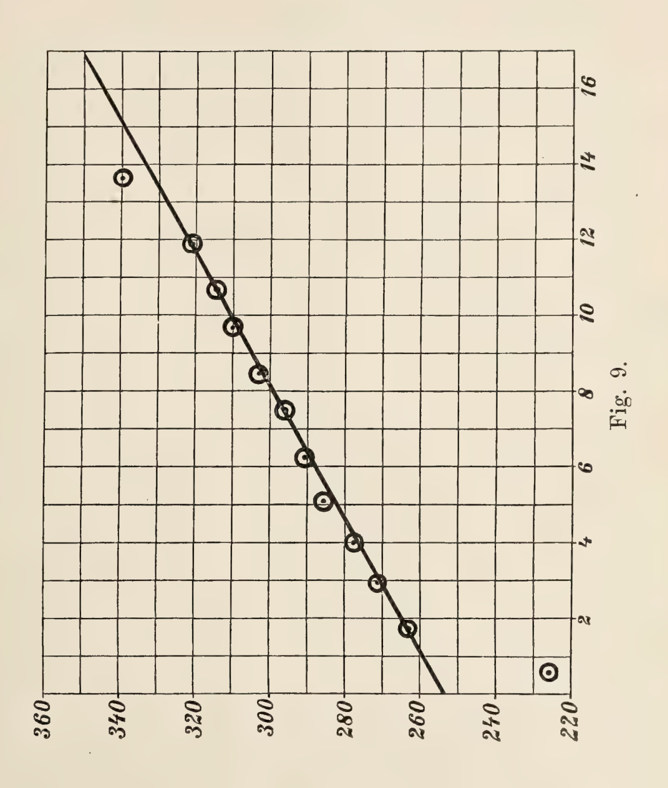


Fig. 9.

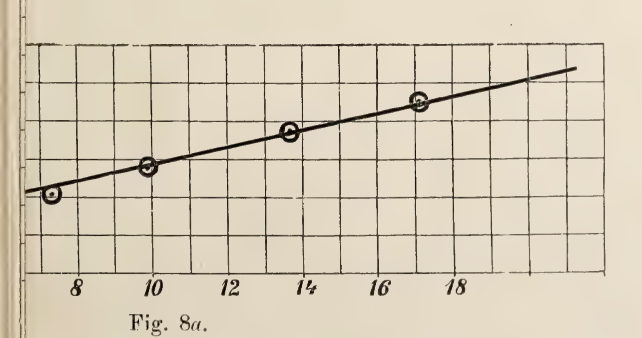


Fig. 8*a*.

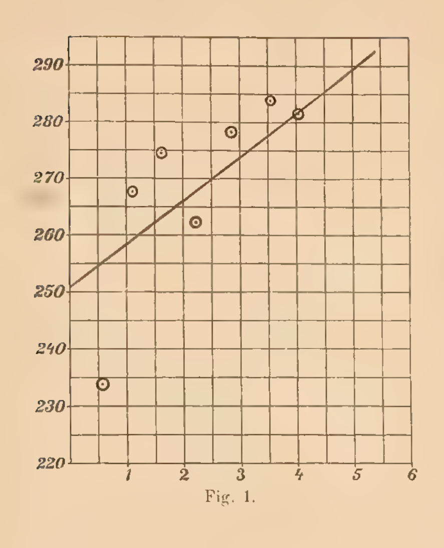


Fig. 1.

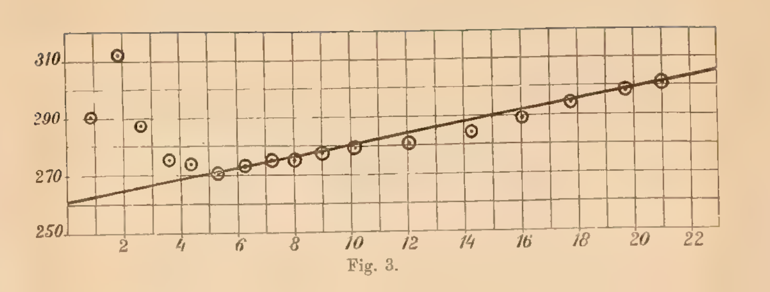


Fig. 3.

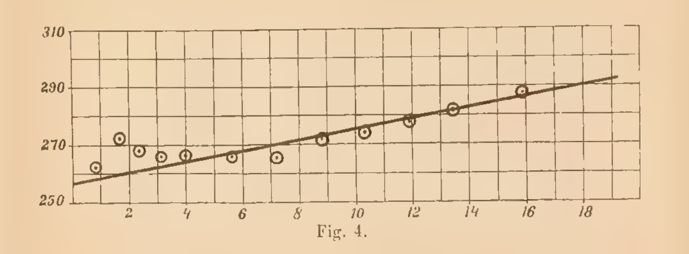


Fig. 4.

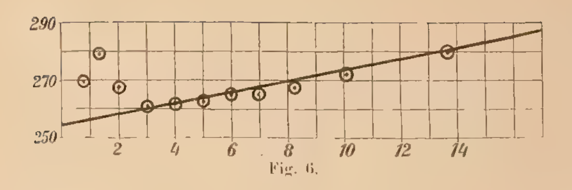


Fig. 6.

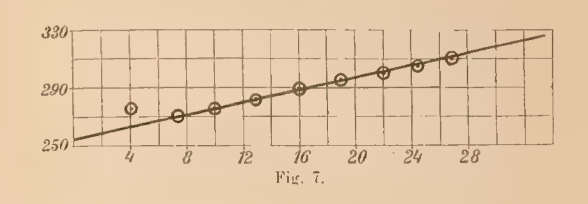


Fig. 7.

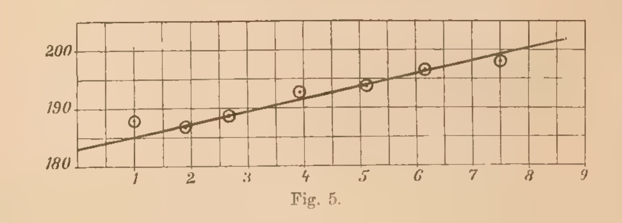


Fig. 5.

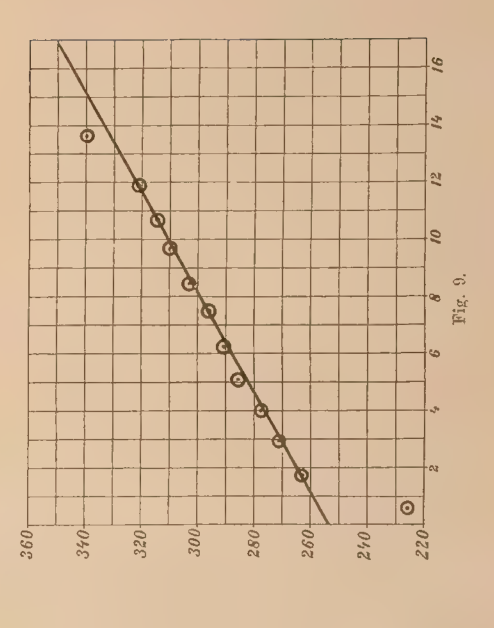


Fig. 9.

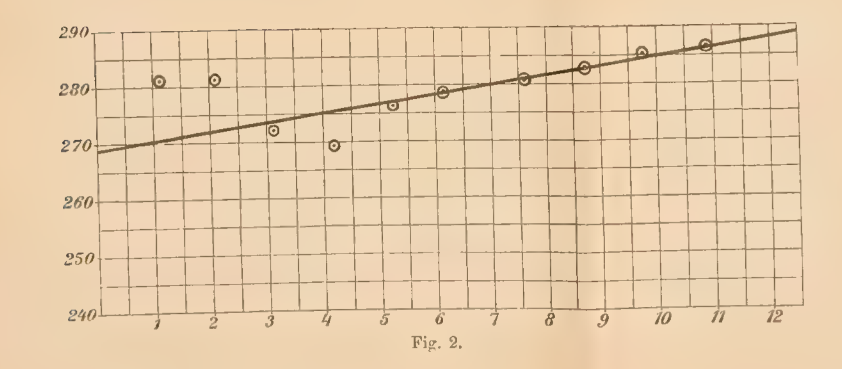


Fig. 2.

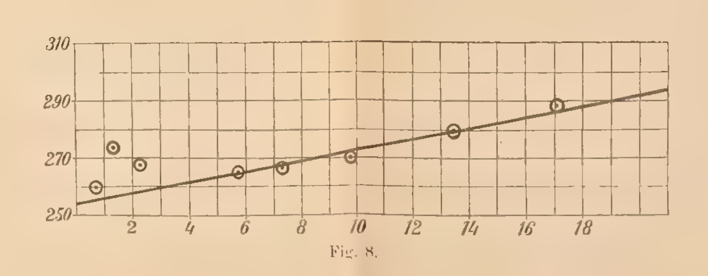


Fig. 8.

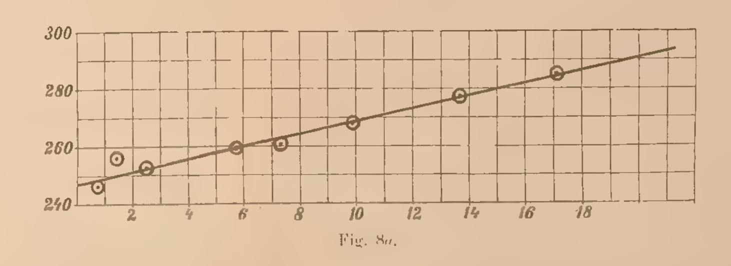


Fig. 8a.

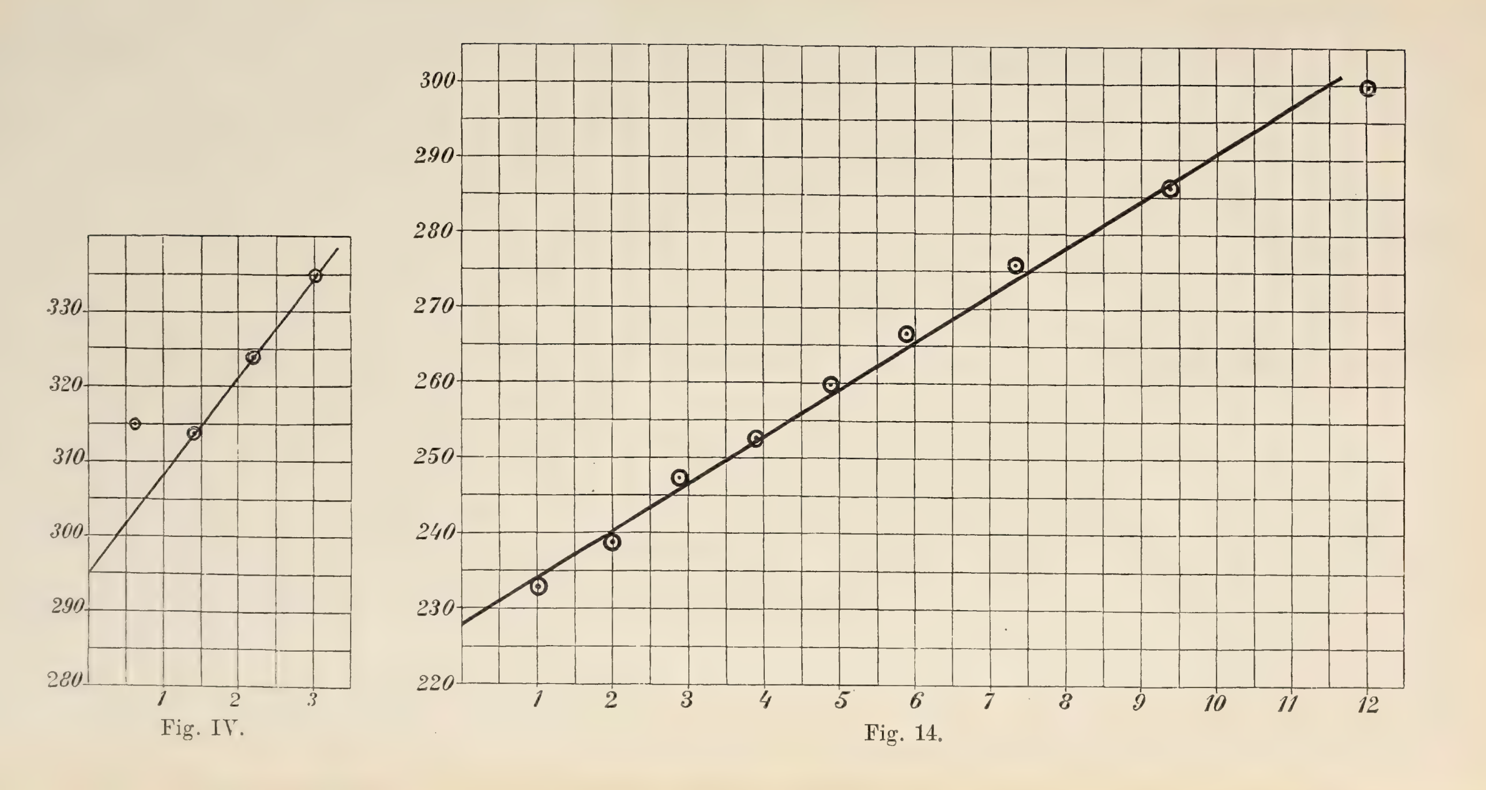
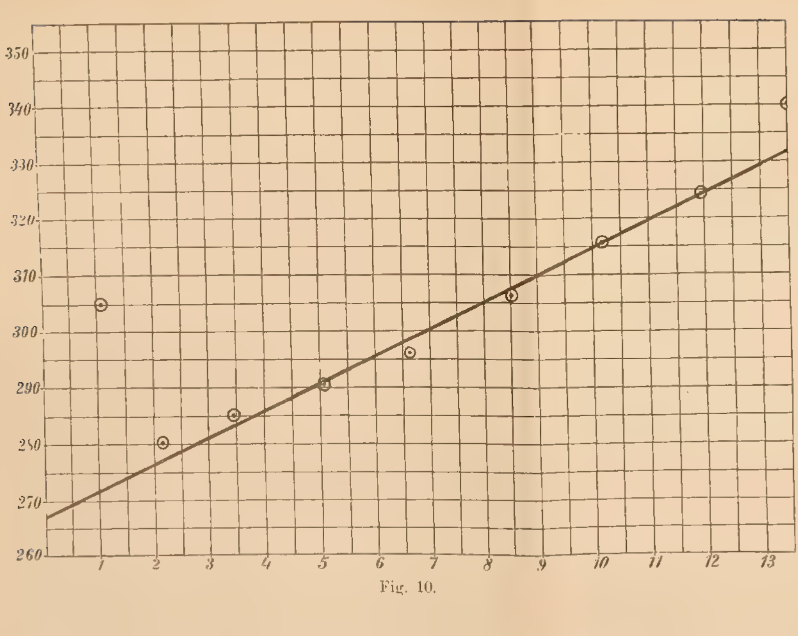
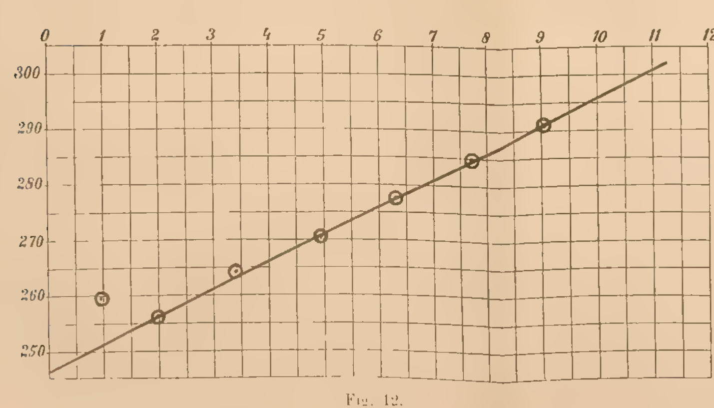
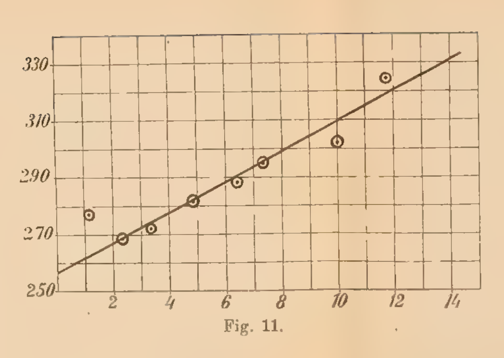

330
320
310
300
290
280
1
2
3
300
290
280
270
260
250
240
230
220
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12

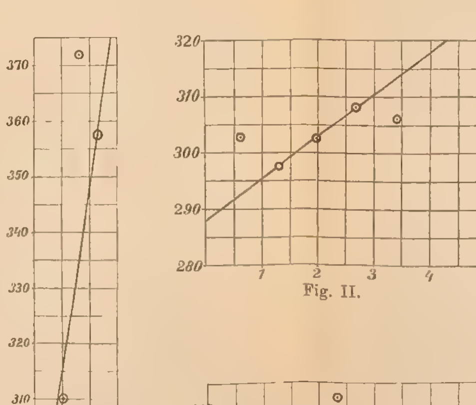
Fig. IV.

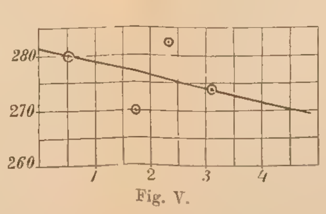
Fig. 14.

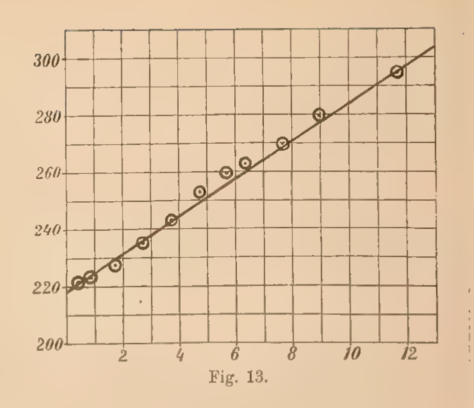

Fig. 10.

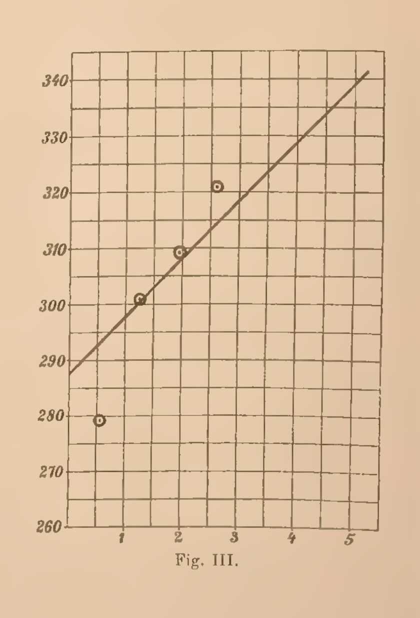

Fig. 12.


Fig. 11.


Fig. I. Fig. II.


Fig. V.


Fig. 13.


Fig. III.

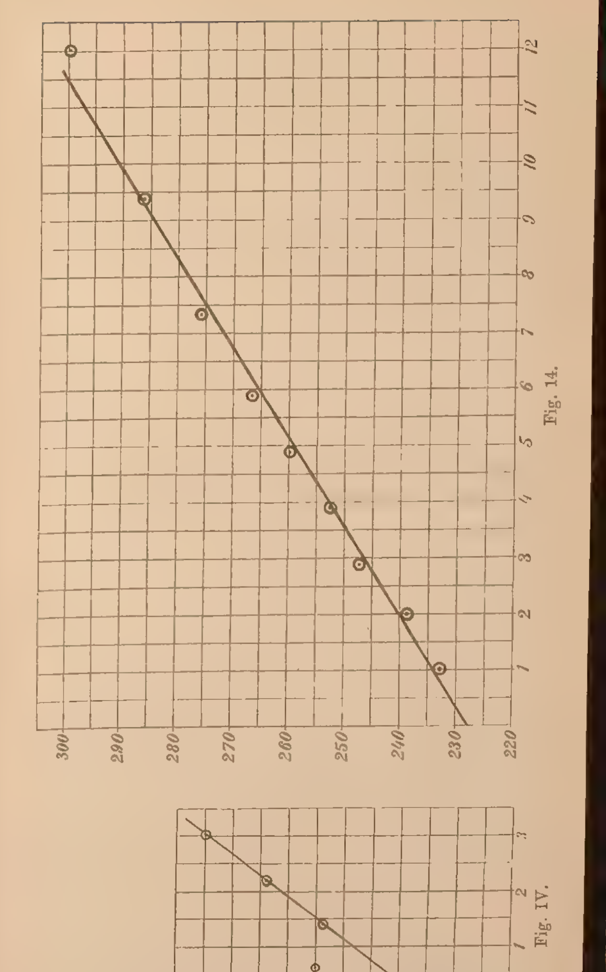
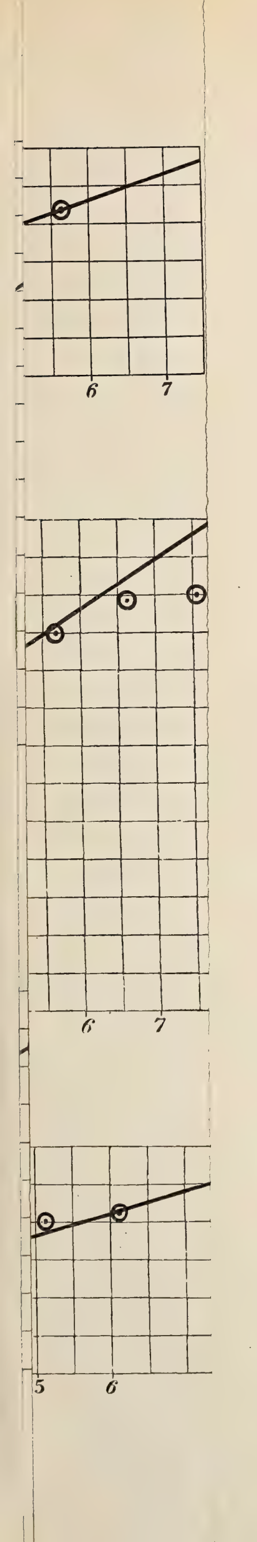

Fig. 14.

Fig. IV.


6
7
6
7
5
6

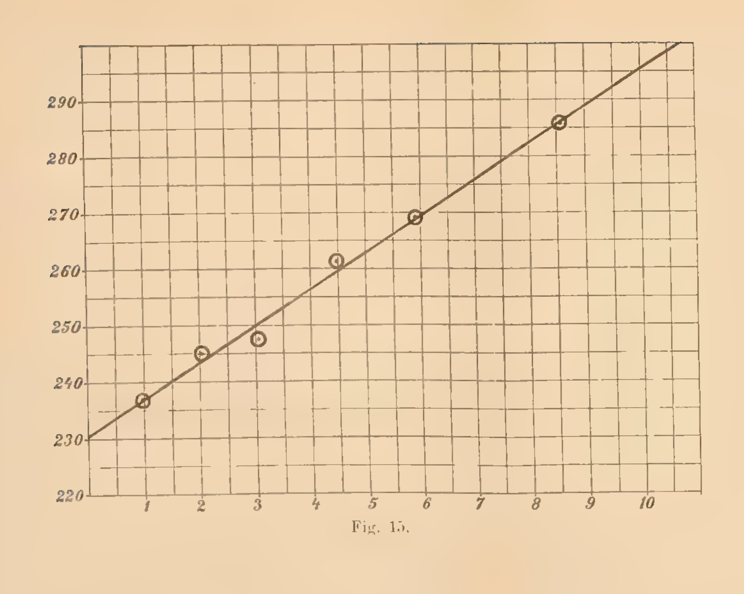


Fig. 15.

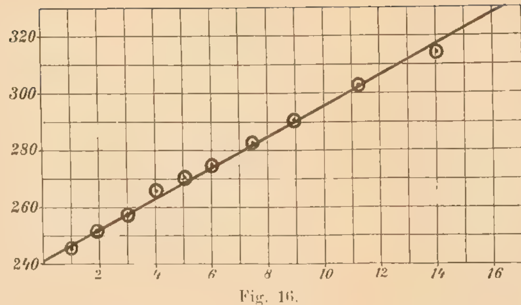


Fig. 16.



Fig. 18.

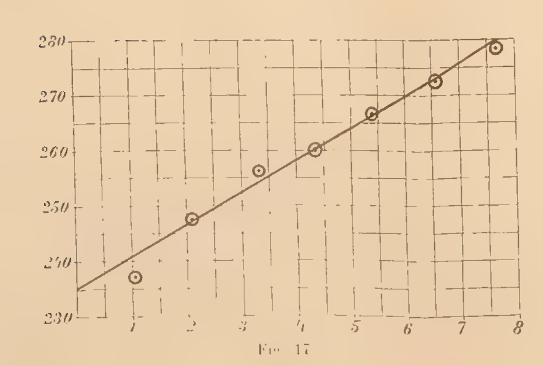


Fig. 17.

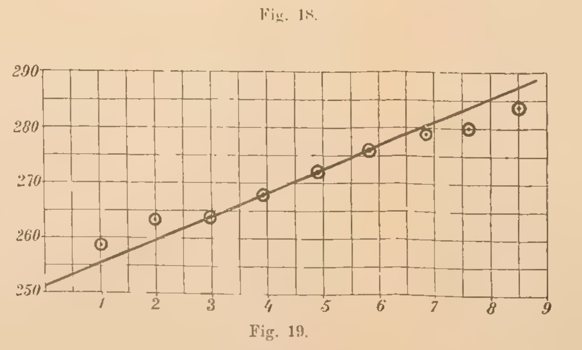


Fig. 19.

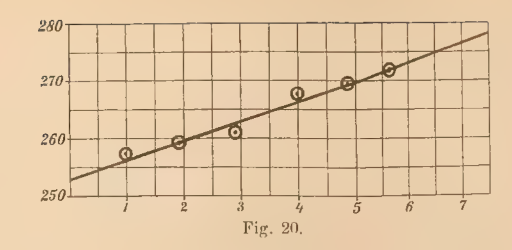


Fig. 20.

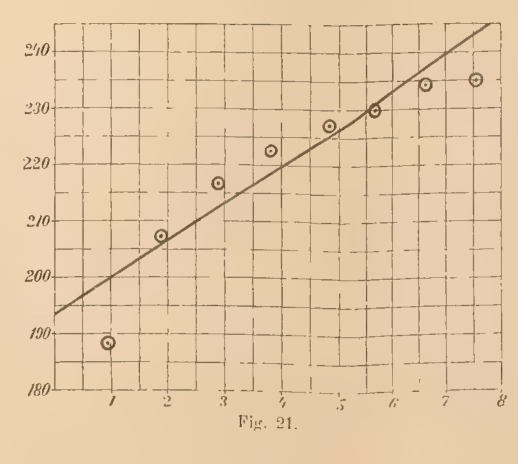


Fig. 21.

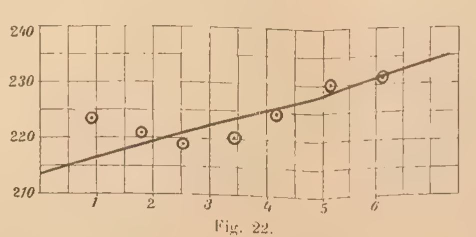


Fig. 22.

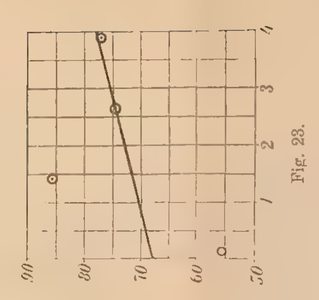


Fig. 23.

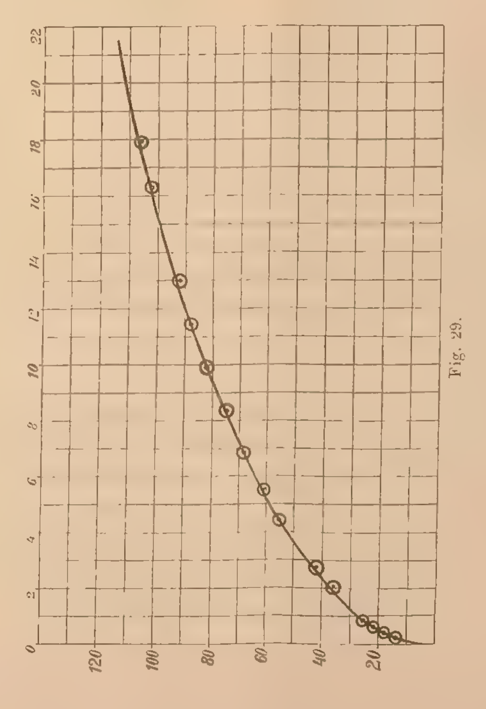


Fig. 29.

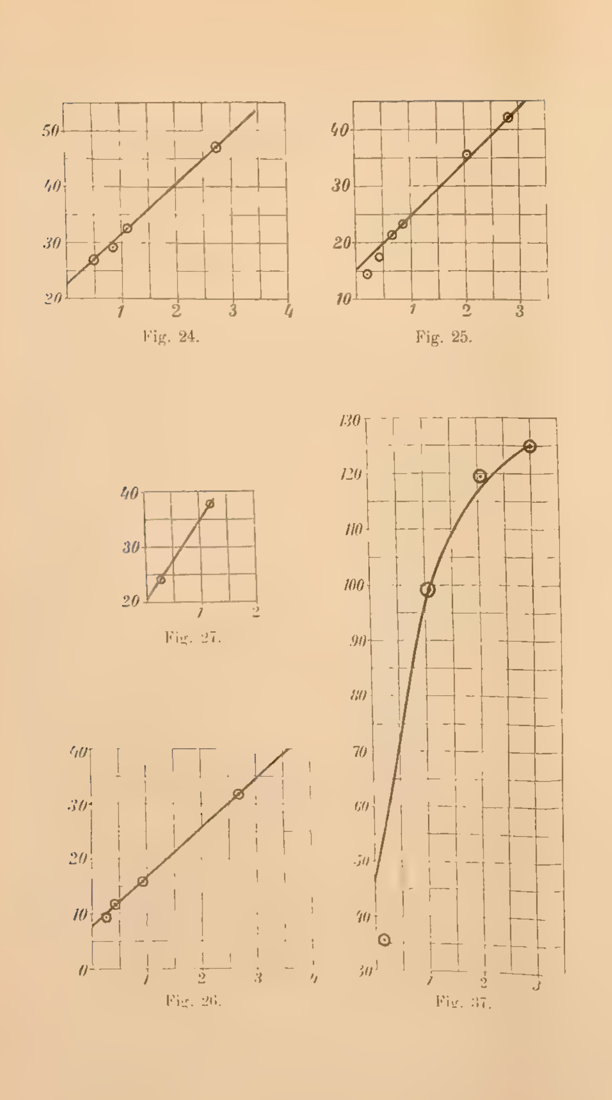


Fig. 24.

Fig. 25.

Fig. 27.

Fig. 26.

Fig. 37.

Fig. 34.

Fig. 35.

Fig. 38.

Fig. 36.



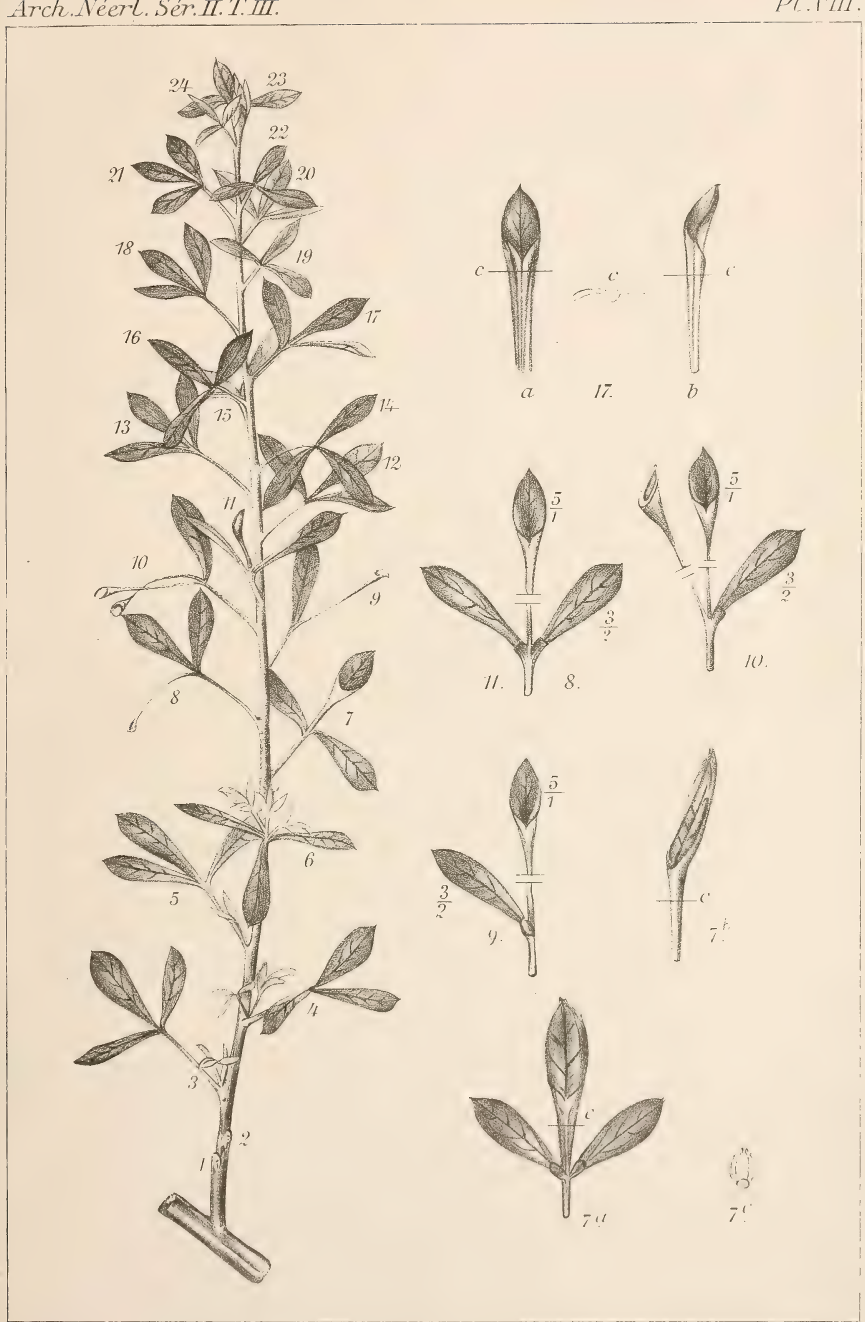
M.W. BEIJERINCK. NIELLE DES FEUILLES DE TABAC.



M. W. BEIJERINCK. NIELLE DES FEUILLES DE TABAC.



Lith v. Emrik & Binger, Haarlem.



Cytisus candicans Attleyanus.

Série II, Tome III. 1e Livraison.

Archives Néerlandaises

des

SCIENCES EXACTES ET NATURELLES

publiées par

LA SOCIÉTÉ HOLLANDAISE DES SCIENCES À HARLEM,

et rédigées par

J. BOSSCHA,
Secrétaire,

avec la collaboration des Membres de la Société.

LA HAYE
MARTINUS NIJHOFF.
1899.

Première Livraison.

CONDITIONS DE L'ABONNEMENT.

Les **Archives Néerlandaises des sciences exactes et naturelles** paraissent à des époques indéterminées, en livraisons de 6 à 12 feuilles d'impression, avec un nombre illimité de planches coloriées et noires.

Trente feuilles forment un volume.

Avec la dernière livraison de chaque volume les souscripteurs reçoivent gratis une table des matières, un titre général et une couverture.

Les abonnements engagent à un volume seulement. Les livraisons ne se vendent pas séparément.

Le prix du volume, avec les planches, est fixé à *fl.* 6.—.

On souscrit chez l'éditeur et chez tous les libraires des Pays-Bas et de l'étranger.

Un certain nombre de collections de la première Série (Tomes I à XXX, années 1866—1896) sont mises à la disposition des Savants, Bibliothèques ou Etablissements publics au prix de 120 florins (250 francs, 200 Reichsmark). S'adresser directement au Secrétaire de la Société hollandaise des Sciences à Harlem.

HARLEM. — IMPRIMERIE DE JOH. ENSCHEDÉ ET FILS.

Série II, Tome III. 2e Livraison.

Archives Néerlandaises

des

Sciences exactes et naturelles

publiées par

la Société Hollandaise des Sciences à Harlem,

et rédigées par

J. BOSSCHA,

Secrétaire,

avec la collaboration des Membres de la Société.

La Haye
Martinus Nijhoff.
1899.

Deuxième Livraison.

CONDITIONS DE L'ABONNEMENT.

Les **Archives Néerlandaises des sciences exactes et naturelles** paraissent à des époques indéterminées, en livraisons de 6 à 12 feuilles d'impression, avec un nombre illimité de planches coloriées et noires.

Trente feuilles forment un volume.

Avec la dernière livraison de chaque volume les souscripteurs reçoivent gratis une table des matières, un titre général et une couverture.

Les abonnements engagent à un volume seulement. Les livraisons ne se vendent pas séparément.

Le prix du volume, avec les planches, est fixé à *fl.* 6.—.

On souscrit chez l'éditeur et chez tous les libraires des Pays-Bas et de l'étranger.

Un certain nombre de collections de la première Série (Tomes I à XXX, années 1866—1896) sont mises à la disposition des Savants, Bibliothèques ou Etablissements publics au prix de 120 florins (250 francs, 200 Reichsmark). S'adresser directement au Secrétaire de la Société hollandaise des Sciences à Harlem.

HARLEM. — IMPRIMERIE DE JOH. ENSCHEDÉ ET FILS.

Série II, Tome III. 3e et 4e Livraisons.

Archives Néerlandaises

DES

SCIENCES EXACTES ET NATURELLES

PUBLIÉES PAR

LA SOCIÉTÉ HOLLANDAISE DES SCIENCES À HARLEM,

ET RÉDIGÉES PAR

J. BOSSCHA,

SECRÉTAIRE,

avec la collaboration des Membres de la Société.



LA HAYE
MARTINUS NIJHOFF.
1900.

Troisième et Quatrième Livraisons.

CONDITIONS DE L'ABONNEMENT.

Les **Archives Néerlandaises des sciences exactes et naturelles** paraissent à des époques indéterminées, en livraisons de 6 à 12 feuilles d'impression, avec un nombre illimité de planches coloriées et noires.

Trente feuilles forment un volume.

Avec la dernière livraison de chaque volume les souscripteurs reçoivent gratis une table des matières, un titre général et une couverture.

Les abonnements engagent à un volume seulement. Les livraisons ne se vendent pas séparément.

Le prix du volume, avec les planches, est fixé à *fl.* 6.—.

On souscrit chez l'éditeur et chez tous les libraires des Pays-Bas et de l'étranger.

Un certain nombre de collections de la première Série (Tomes I à XXX, années 1866—1896) sont mises à la disposition des Savants, Bibliothèques ou Etablissements publics au prix de 120 florins (250 francs, 200 Reichsmark). S'adresser directement au Secrétaire de la Société hollandaise des Sciences à Harlem.

HARLEM. — IMPRIMERIE DE JOH. ENSCHEDÉ ET FILS.

Série II, Tome III. 5e Livraison.

Archives Néerlandaises

des

SCIENCES EXACTES ET NATURELLES

publiées par

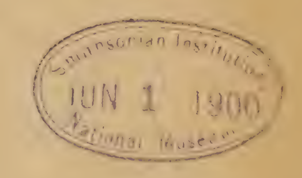
la Société Hollandaise des Sciences à Harlem,

et rédigées par

J. BOSSCHA,

Secrétaire,

avec la collaboration des Membres de la Société.



LA HAYE
MARTINUS NIJHOFF.
1900.

Cinquième Livraison.

CONDITIONS DE L'ABONNEMENT.

Les **Archives Néerlandaises des sciences exactes et naturelles** paraissent à des époques indéterminées, en livraisons de 6 à 12 feuilles d'impression, avec un nombre illimité de planches coloriées et noires.

Trente feuilles forment un volume.

Avec la dernière livraison de chaque volume les souscripteurs reçoivent gratis une table des matières, un titre général et une couverture.

Les abonnements engagent à un volume seulement. Les livraisons ne se vendent pas séparément.

Le prix du volume, avec les planches, est fixé à *fl.* 6.—.

On souscrit chez l'éditeur et chez tous les libraires des Pays-Bas et de l'étranger.

Un certain nombre de collections de la première Série (Tomes I à XXX, années 1866—1896) sont mises à la disposition des Savants, Bibliothèques ou Etablissements publics au prix de 120 florins (250 francs, 200 Reichsmark). S'adresser directement au Secrétaire de la Société hollandaise des Sciences à Harlem.

HARLEM. — IMPRIMERIE DE JOH. ENSCHEDÉ ET FILS.